

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

Katedra chemie

## **Diplomová práce**

**Odsíření koksárenského plynu - materiálová bilance**

**Desulphurization of coke oven gas process – material balance**

Student:

Bc. Lenka Šimková

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Marek Večeř, Ph.D.

2017

VŠB - Technická univerzita Ostrava

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

Katedra chemie

## **Zadání diplomové práce**

Student: **Bc. Lenka Šimková**

Studijní program: N3909 Procesní inženýrství

Studijní obor: 2805T019 Chemické a environmentální inženýrství

Téma: **Odsíření koksárenského plynu - materiálová bilance**  
**Desulphurization of coke oven gas process - material balance**

Jazyk vypracování: čeština

### **Zásady pro vypracování:**

Odsíření koksárenského plynu je zásadní částí provozu koksochemie a jeho optimální provoz má významný vliv na kvalitu získávaných vedlejších produktů i environmentální aspekty celé technologie. V rámci práce bude provedena materiálová bilance vybraných aparátů provozu odsíření na základě reálných provozních dat. Na základě výsledků bilance budou formulována opatření vedoucí k zefektivnění provozu. Diplomant získá zkušenosti s prací v provozu průmyslové velkovýroby, se zpracováním rozsáhlých souborů provozních dat a s jejich interpretací s ohledem na reálný stav technologie. Bude se aktivně podílet na vyhodnocení experimentálních dat a bude veden k samostatné tvůrčí práci.

1. Základy technologie výroby koksu a uspořádání provozu koksochemie, technologie odsíření koksárenského plynu, základní jednotkové operace v technologii odsíření.
2. Literární rešerše na dané téma
3. Experimentální práce.
  - Sběr a sledování provozních parametrů jednotlivých aparátů technologie odsíření
  - Vyhodnocení trendů provozních dat.
  - Bilanční model technologie a návrh úprav provozních parametrů.
4. Zpracování výsledků do publikovatelné podoby.

### **Seznam doporučené odborné literatury:**

- [1] Perry, R. H. and D. W. Green (2008). Perry's chemical engineers' handbook. New York, McGraw-Hill.
- [2] Moore, W.J. (1979). Fyzikální chemie. SNTL Praha.
- [3] Firemní provozní literatura. AMO Ostrava, provoz koksochemie.
- [4] Bejan A., A. D. Kraus, et al. (2003). Heat transfer handbook. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Marek Večeř, Ph.D.**

Konzultant diplomové práce: Ing. Radek Toman

Datum zadání: 30.11.2016

Datum odevzdání: 05.05.2017



prof. Ing. Petr Praus, Ph.D.  
*vedoucí katedry*



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.  
*děkanka fakulty*

# **Zásady pro vypracování diplomové práce**

## **I.**

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

## **II.**

### Uspořádání diplomové práce:

- |  |                              |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list                              | 6. Obsah DP                  |
| 2. Originál zadání DP                        | 7. Textová část DP           |
| 3. Zásady pro vypracování DP                 | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení     | 9. Přílohy                   |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |                              |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP. („Zásady pro vypracování diplomové práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnícké nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm, zarovnání do bloku. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9). Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách).



U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 8) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

### III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*  
*Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství*  
*Katedra . . . . .*

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní DP také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení DP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

### IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem navazujícího magisterského studia Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2016/2017.

Ostrava 2. 12. 2016



**Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.**  
děkanka Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství  
VŠB-TU Ostrava

# PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- беру на ведо́мí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на ведо́мí, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě 28.4.2012

.....  
podpis (jméno a příjmení studenta)

## **PODĚKOVÁNÍ**

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé diplomové práce doc. Ing. Marku Večeřovi Ph.D. za poskytnutí cenných rad, ochotu a věnovaný čas při psaní této práce. Dále panu Ing. Radku Tomanovi a Ing. Pavlu Baranovi ze společnosti ArcelorMittal Ostrava a.s. za umožnění prohlídek koksárenské technologie.

Také děkuji za institucionální podporu z projektů ICT-PU (LO1406) a SGS SP2017/58, SP2017/50.

## **ABSTRAKT DIPLOMOVÉ PRÁCE**

Hlavním úkolem mé diplomové práce je sběr a sledování provozních parametrů technologie odsíření koksárenského plynu na koksovně ArcelorMittal Ostrava a.s. Dále vytvoření bilančního modelu technologie, který může být operativně použit právě při úpravách provozních parametrů. Práci jsem rozdělila na dvě části. V teoretické části se zaměřuji na popis technologie koksování. Dále jsou zde uvedeny metody odsíření koksárenského plynu využívané na českých koksovnách, přičemž největší pozornost je věnována odsíření amoniakálním způsobem, kterou využívá sledovaná koksovna. Následuje popis procesu absorpce, včetně používaných kolon. V praktické části mé diplomové práce je nejdříve vytvořen bilanční model, následuje ověření jeho správnosti. Po sestavení dlouhodobých trendů z vybraných provozních hodnot jsou navrženy opatření pro optimalizaci provozu technologie.

**Klíčová slova:** koksovna, odsíření, materiálová bilance, bilanční model, optimalizace

## **ABSTRACT OF DIPLOMA THESIS**

The main task of my diploma thesis is the collection and monitoring of the operation parameters of the coke oven gas desulphurization technology on ArcelorMittal Ostrava s.r.o. Next to create a balance model of technology that can be used operationally when adjusting operating parameters. This thesis is divided into two parts. In first theoretically part I focus on the description of coke technology. In addition, the coke oven desulfurization methods used in Czech coke plant are presented, with the greatest attention being paid to the desulfurization in the ammoniacal way used on our coking plant. The following is a description of the absorption process, including the columns used. In the practical part of my diploma thesis is first created a balance model, followed by verification of its correctness. After the long-term trends have been drawn from the selected operating values, measures are proposed to optimize the operation of the technology.

**Keyword:** coke plant, desulphurization, material balance, balance model, optimalization



## OBSAH

1	Úvod.....	1
2	Teoretická část .....	2
2.1	Koksovna.....	2
2.2	Koksochemie .....	4
2.3	Metody odsíření koksárenského plynu.....	6
2.4	Odsíření koksárenského plynu na koksovně ArcelorMittal a.s. ....	9
2.5	Absorpce.....	12
3	Praktická část .....	18
3.1	Popis zařízení pro odsíření koksárenského plynu .....	18
3.2	Specifikace vstupních proudů .....	21
3.3	Postup provedení simulace .....	22
3.4	Materiálová bilance .....	25
3.5	Ověření bilančního modelu .....	27
3.6	Srovnání výsledků .....	30
3.7	Trendy provozních parametrů .....	31
4	Výsledky a diskuze .....	41
5	Závěr .....	43
6	Použitá literatura .....	44
7	Seznam obrázků .....	46
8	Seznam tabulek .....	47
9	Seznam použitých značek a symbolů.....	47

# 1 Úvod

Stále zvyšující se nároky na kvalitu životního prostředí se týkají také průmyslových podniků. Legislativou jsou přípustné limity koncentrací látek, vypouštěných do okolí, stále snižovány. To vede k nutnosti podniků přijímat environmentální opatření. Před samotným technickým zásahem je vhodné nejprve provoz pečlivě prozkoumat, zda ke snížení sledových parametrů nelze využít úpravu provozních podmínek. K tomuto většinou postačí optimalizace materiálových proudů.

Nejinak tomu je i na koksovnách. Ze vznikajícího koksárenského plynu je nutno odstranit řadu nežádoucích látek, aby ho bylo možné pro svou vysokou výhřevnost využívat v areálu podniku jako palivo. Významnými příměsemi koksárenského plynu jsou také sirovodík a amoniak, jejichž přípustné limity jsou přísně sledovány. Odstranění těchto látek probíhá různými způsoby. Nicméně je jednotka odsíření zásadní část koksochemického provozu a jeho optimální činnost má zásadní vliv na kvalitu získaných produktů i environmentální aspekty celé technologie.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Koksovna

Nedílnou součástí hutního podniku bývá koksovna. Produktem vysokoteplotní karbonizace uhlí je vedle koksu také koksárenský plyn, z něhož lze získat řadu cenných látek a zcela tak využít uhelnou surovinu. Základními chemickými produkty koksování jsou dehet, benzol, naftalen, amoniak a síra.

Koksovna se dělí na několik částí:

- Vykládka a zásobníky uhlí
- Mlýnice a mlýny uhlí
- Kontrola jakosti a kvality uhlí
- Koksárenské baterie
- Koksochemie

#### 2.1.1 Koksárenská baterie

Předem připravená uhelná vsázka putuje do uhelných věží, nacházejících se v blízkosti koksárenských baterií. Baterie je tvořena řadou koksovacích pecí, každá pec má svou komoru, topný systém (zpravidla tvořen dvěma sousedícími topnými stěnami) a regenerátorem. Baterie bývá vytápěna čistým koksárenským plynem. Konvenční koksárenské pece se stavějí v mnoha provedeních, dnes se však v zásadě používají pece s vertikálními komorami, regeneračním systémem pro úsporu tepla a s horizontální předlohou pro odsávání surového koksárenského plynu. Naopak mohou být odlišné ve velikosti, s tím spojenou kapacitou a uspořádáním regenerátorů. V čem se však výrazně liší, je způsob dávkování uhelné vsázky do komor. Podle tohoto parametru rozlišujeme koksárenské baterie se sypaným nebo pěchovaným provozem.

Vedle konvekční metody zpracování uhlí, kdy vedlejším produktem je koksárenský plyn, existuje i metoda „HEAT RECOVERY“. U této alternativní metody jsou jedinými produkty koks a odpadní teplo, využitelné pro výrobu páry, potažmo elektrické energie. V současnosti se touto technologií vyrábí asi 15% světové produkce koksu. [1]

### 2.1.2 Sypaný provoz

Uhelná vsázka je dávkována shora ze stropu baterie třemi až pěti otvory pomocí obsazovacího stroje (v praxi též nazývaný „sosák“). V průběhu sypaní je uhlí několikrát zarovnáno srovnávací tyčí. Pro zvětšení sypné hustoty mletého uhlí se přidává olej. Pohled na strop baterie se sypaným provozem je vidět na Obr. 1.



Obr. 1 Koksárenská baterie se sypaným provozem

### 2.1.3 Pěchovaný provoz

Při tomto způsobu obsazování se upěchovaný hranol zasune do koksárenské komory pomocí výtlačného stoje na stojní straně. Výtlačný stroj otevírá dveře komory, tlačí hotový koks, pěchuje a zasouvá uhelný hranol, zavírá dveře komory na jedné straně. Na koksové straně baterie se nachází vodící vůz, který otevírá dveře na druhé straně a slouží také pro vytlačování koksu na hasicí vůz. Koksárenská baterie s pěchovaným provozem je vidět na Obr. 2.



Obr. 2 Koksárenská baterie s pěchovaným provozem

## 2.2 Koksochemie

Je část koksovny, která se zabývá zpracováním koksárenského plynu. Surový koksárenský plyn odchází z koksárenských komor s teplotou asi 600°C obsahuje vlastní plynné složky ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_nH_m$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  a  $O_2$ ), dále dehtové páry, páry benzenu a jeho homologů, nečistoty ( $NH_3$ ,  $H_2S$ , sirné sloučeniny) a velké množství vodní páry. [2]

Surový koksárenský plyn vzniklý v komoře putuje stoupačkou do předlohy, kde se chladí přímou sprchou fenolčpavkové vody, přičemž kondenzuje asi polovina dehtových par, zároveň však obsah vodní páry stoupne asi na dvojnásobek. Pro odstranění vodní páry a tím snížení objemu plynu je ho nutno zejména chladit. Malé ochlazení nastává již mezi předlohou a primárními chladiči, kde se plyn ochlazuje od stěn sacího potrubí.

Do primárních chladičů vstupuje plyn s teplotou okolo 85 °C. Chlazení je nepřímé, protiproudé. V trubkách chladičů proudí chladicí voda, v mezitrubkovém prostoru pak koksárenský plyn, spodem odtéká kondenzát do dělicí nádrže. Zde se oddělí dehet, ve kterém je přítomna většina naftalenu a malé množství benzenových uhlovodíků, a voda, ve které se rozpouští především čpavek, čímž je dáno složení fenolčpavkové vody. Tato voda se čerpá zpět na chlazení plynu v předloze.

Usazeniny z plynu na vnějším povrchu trubek (dehet, naftalen) i z vody uvnitř trubek (rez, bahno) snižují značně hodnotu součinitele prostupu tepla a tím výrazně snižují výkon chladiče. Je proto nutné dodržovat daný teplotní režim.

Při ochlazování koksárenského plynu v předloze a primárních chladičích dochází ke srážení dehtu ve formě kapek, ty větší padají vlastní tíhou dolů, menší jsou dál unášeny proudem plynu. Aby nedocházelo ke kondenzaci menších kapiček v dalších zařízeních, instaluje se za primární chladiče odlučovač dehtové mlhy. Odlučovač může být nárazový, využívající setrvačného přímočarého pohybu kapiček dehtu. Elektrostatický odlučovač, který je založen na principu, že v elektrostatickém poli, vytvořeném mezi dvěma elektrodami, se kapičky dehtu nesoucí záporný náboj pohybují ke srážecí elektrodě, stékají po ní dolů a kapou do odlučovacího prostoru.

Průchod všemi aparáty koksochemie představuje pro koksárenský plyn značný odpor. Potřebný tlak není možné vytvořit v koksárenských komorách, proto v technologii bývá zařazeno turbodmýchadlo.

Koksárenský plyn, který opouští turbodmýchadlo má teplotu okolo 60°C, pro následný technologický postup je jej nutné ochladit asi na 25°C. Jelikož je toto



chlazení poslední, nazývá se koncové. Vrchní část koncového chladiče představuje vlastní chlazení, při přímém chlazení kondenzuje část vodní páry a větší část ještě přítomného naftalenu. Ve spodní části chladiče se naftalen dále vypírá přímým stykem s teplým dehtem.

Z koksárenského plynu je stále nutno odstranit řadu nežádoucích látek, plyn tedy vstupuje do pracovního souboru odsíření, kde dochází především k odstranění  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{NH}_3$ .

Důležitou a cennou surovinou získávanou z koksárenského plynu je benzol, směs aromatických uhlovodíků, zejména benzenu, toluenu a xylenu. Benzol je v koksárenském plynu obsažen v podobě par a je získáván fyzikální absorpcí pomocí pracího oleje.

Takto vyčištěný plyn je považován za technický čistý a je používán k průmyslovým účelům v rámci areálu podniku, zejména na otop koksárenských baterií, vysokých pecí atd. [2, 3, 4]

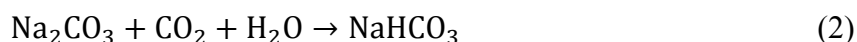
## 2.3 Metody odsíření koksárenského plynu

Odsířením koksárenského plynu je myšleno odstranění sirovodíku, který se dostává do plynu z uhlí. Síra je v uhlí obsažena ve formě organických heterocyklických sloučenin, sulfidů nebo síranů. Byla vyvinuta celá řada technologických postupů odsíření. V zásadě je lze rozdělit na způsoby mokré a suché. Na českých koksovnách se uplatnily pouze metody mokré, které lze dále rozdělit takto:

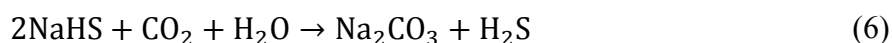
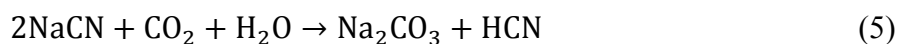
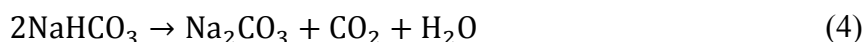
- rovnovážné – amoniakální, vakuumkarbonátový způsob
- oxidační

### 2.3.1 Vakuumkarbonátový způsob

U vakuumkarbonátového způsobu dochází k rovnovážné reakci mezi sulfanem a alkalickým uhličitánem sodným nebo draselným. Podmínkou účinné absorpce je dosažení optimálního poměru uhličitanu a hydrogenuhličitanu v regenerovaném roztoku. Nejprve tedy dochází k absorpci sirovodíku, oxidu uhličitého a kyanovodíku podle následujících rovnic:



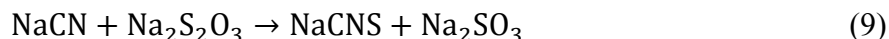
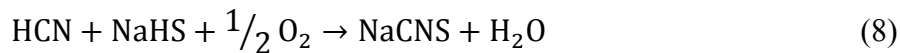
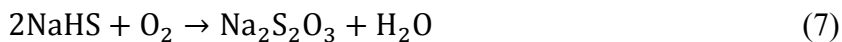
Regenerace vypíracího roztoku probíhá za zvýšené teploty, avšak vzhledem k termické nestálosti uhličitánů, by následně nebylo možné dosáhnout potřebného optimálního poměru  $\text{HCO}_3^-$  ku  $\text{CO}_3^{2-}$ . Proto byla zvolena teplota okolo 60 °C za podtlaku 20-25 kPa, odtud název technologie - vakuumkarbonátová. Desorpci lze shrnout do následujících rovnic:



Regenerace vypíracího roztoku probíhá v destilační koloně desorpcí kyselých složek vodní parou, která vzniká odpařením potřebného množství vody z roztoku.

Z desorpčních kolon odchází meziprodukt, a to kyselé brýdy neboli plyny, které lze zpracovat mokrou katalýzou na kyselinu sírovou nebo Clausovým způsobem na síru.

Vypírací roztok se postupně zahušťuje a znehodnocuje solemi, což lze vyjádřit následujícími vedlejšími reakcemi:

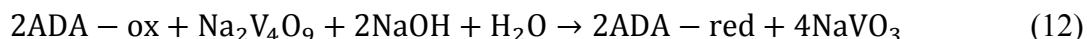
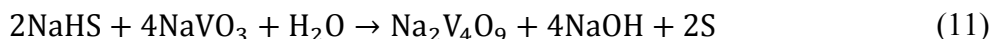


Tato metoda je provozována na koksově Třineckých železáren, kde se využívá uhličitán draselný, který má větší účinnost, také je u něj možnost použít roztoky ve větších koncentracích, je však korozivnější a dražší než uhličitán sodný.

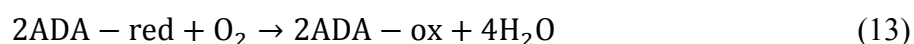
### 2.3.2 Oxidační způsob

Oxidační způsoby spočívají nejdříve v absorpci sirovodíku do alkalického roztoku uhličitanu, případně amoniaku, a následné oxidaci  $\text{H}_2\text{S}$  na síru organickými sloučeninami chinonového typu za vzniku hydrochinonové formy. Nejrozšířenější oxidační metodou je způsob Stretford, další je například metoda FUMAX-RODACS, využívající kyselinu pikrovou.

U metody Stretford se jako alkálie používá soda, oxidační sloučeninou je vanadičnan. Při oxidaci sirovodíku na síru se vanadičnan redukuje na vanadičitan. Jako přenašeč kyslíku, pro zpětnou oxidaci vanadičitanu na vanadičnan, se využívá sodná sůl kyseliny 2,7-antrachinondisulfonové. Tato kyselina se v procesu vyskytuje ve dvou formách. V první formě je kyslík vázán v chinonové vazbě, kyselina se označuje jako ADA-ox. Druhou formou je výskyt kyslíku ve skupině  $-\text{OH}$ , kyselina je označovaná ADA-red. Jako komplexotvorné činidlo se používá citran. Chemismus absorpce lze vyjádřit těmito reakcemi:



Regeneraci, tedy oxidaci vypíracího roztoku lze vyjádřit rovnicí:



Vzhledem k alkalitě vypíracího roztoku a jeho oxidačním schopnostem probíhají i u tohoto způsobu odsíření koksárenského plynu vedlejší reakce, analogické jako u vakuumkarbonátového způsobu. Také dochází k zahušťování roztoku, je ho tedy třeba odluhovat, přičemž dochází ke značných ztrátám drahých chemikálií. Předností této technologie je velká účinnost a minimální spotřeba páry. U tohoto procesu odsíření není potřeba přílišného předchozího ochlazování plynu a proces bývá zařazen na konec technologické linky nízkotlakého čištění koksárenského plynu. Nevýhodou této metody je vznik odpadního roztoku a s tím spojená ztráta účinných chemikálií, jak již bylo zmíněno výše, a dále vyšší obsah nečistot v plynu, zejména pracího oleje, kterým je následně výrazně zhoršena jakost a uplatnění vyráběné síry. [1, 5]

## 2.4 Odsíření koksárenského plynu na koksovně ArcelorMittal a.s.

Jedná se o odsíření amoniakálním způsobem. V dané technologii spadá pod provozní soubor „odsíření“ jedna sirovodíková pračka, dvě pračky amoniaku, benzolová pračka (BTX pračka) a také regenerace vypíracích roztoků. Vypírání  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{NH}_3$  probíhá absorpcí s chemickou reakcí, principem vypírání benzolu je fyzikální absorpce a regenerace vypíracích roztoků probíhá jako destilace v odhaněcích a odkyselovací koloně.

Vystupující koksárenský plyn z koncového chladiče, ochlazený na cca  $25^\circ\text{C}$ , putuje spodem do sirovodíkové pračky. Zde se setkává s vypíracím roztokem z první amoniakové pračky a odkyseleným vypíracím roztokem z odkyselovače, které stékají dolů v protiproudu a dochází k odstranění největšího podílu sirovodíku. Částečně odsířený plyn dále vstupuje spodem do první amoniakové pračky, kde se jako vypírací médium používá vypírací voda z druhé amoniakové pračky a ochlazená oddehtovaná fenolčpavková voda. Dochází k odstranění další části sirovodíku a velkého podílu amoniaku. Následuje druhá pračka amoniaku, kde opět dochází k vypírání nežádoucích složek z koksárenského plynu pomocí odehnané amoniakové vody z regenerace. Ve spodní části této pračky dochází k tzv. „jemnému praní“, kdy se pomocí zředěného roztoku hydroxidu sodného odstraní zbytky sirovodíku a dalších kyselých složek plynu na požadované limity.

Proces absorpce lze popsat následujícími reakcemi:



Vypírání sirovodíku a amoniaku je exotermický proces. Aby se zabránilo ohřívání vypíracích roztoků a koksárenského plynu, a tím snížení hybné síly absorpce, jsou v pračkách nainstalovány chladicí stupně.

Plyn zbavený sirovodíku a amoniaku obsahuje okolo  $30 \text{ g/m}^3$  benzenových uhlovodíků. Ty jsou z plynu odstraňovány v benzolové pračce absorpcí pomocí černouhelného pracího oleje. Nasycený prací olej je následně regenerován na benzolce. Zde se přehřívá ve výměnících a parních ohřívacích, dojde k oddestilování benzenových



par a naftalenu působením přímé páry a následně dochází ke chlazení odehnaného oleje. Páry benzolu a vody se chladí a zkondenzují v chladiči par surového benzolu.



Obr. 3 Pračky odsíření

Úkolem regenerace je z nasycených pracích roztoků ze sirovodíkové a amoniakové pračky desorbovat především  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{NH}_3$ . Jednotku regenerace tvoří odkyselovač, odhaněč volně vázaného amoniaku a odhaněč pevně vázaného amoniaku.

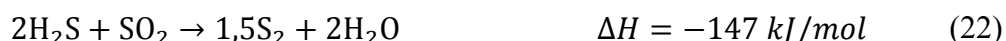
Vypírací voda vystupující ze sirovodíkové pračky vstupuje do odkyselovací kolony, kde se při zvýšené teplotě odstraní velká část sirovodíku. Část takto upravené vody se čerpá zpět na sirovodíkovou pračku. Zbytek vody vstupuje do odhaněčů, kde pomocí stripovací páry dochází k odstranění nežádoucích látek. V odhaněči volného amoniaku se získá odehnaná amoniaková voda, kterou se z koksárenského plynu vypírá amoniak v  $\text{NH}_3$  pračkách. Z odhaněče pevně vázaného amoniaku vystupuje přebytečná amoniaková voda, která se po ochlazení čerpá na biologickou čistírnu odpadních vod k dalšímu zpracování.

Proces desorpce lze popsat těmito rovnicemi:



Při desorpci z kolon odchází kyselé a amoniakové brýdy, které se zpracovávají v jednotce „Modifikovaná výroba síry“. Zde je sirovodík při vysoké teplotě částečně spálen. Tím dojde k rozkladu amoniaku, zbytek se rozloží na katalytickém lóži. Oxid siřičitý, který vznikl při spalování, reaguje se zbylým sirovodíkem z procesního plynu za tvorby elementární kapalné síry.

Souhrnně lze proces zapsat těmito rovnicemi:



Zpracování sirovodíku a amoniaku z regenerace vypíracích roztoků se provádí metodou COMBICLAUS v případech, kdy jsou koncentrace  $\text{NH}_3$  a  $\text{H}_2\text{S}$  v kyselých brýdách blízké. Teplo vyvinuté při spalování části sirovodíku v Clausově peci stačí pokrýt nároky na teplo potřebné pro rozklad amoniaku z brýd. Pro případy, kdy je koncentrace  $\text{H}_2\text{S}$  nižší než  $\text{NH}_3$  se používá proces modifikovaný SEPACLAUS, kdy se potřebné teplo pro rozklad amoniaku získává spalováním koksárenského plynu v peci.

Z koksárenského plynu se vypírají i jiné látky jako například kyanovodík, oxid uhličitý atd. Pro větší přehlednost však uvádím vypírku a reakce pouze nejzásadnějších složek, tedy sirovodíku a amoniaku. [6]

## 2.5 Absorpce

Absorpce je operace dělení plynů a par, přičemž je vybraná plynná složka pohlcována do kapalného rozpouštědla. Jde o proces přenosu hmoty. V chemickém průmyslu je to jedna z hlavních separačních metod. Slouží například k výrobě roztoků (minerální kyseliny, nápoje), k výrobě čistých plynů či k zachycení určitých složek z plynné směsi (z environmentálních důvodů). Jako rozpouštědlo se nejčastěji používá voda, nebo málo těkavé organické kapaliny pro vypírání uhlovodíků a organických par. Kapalně rozpouštědlo je v uzavřeném cyklu a je kontinuálně regenerováno. Z vodných roztoků se zpravidla pohlcená látka odstraňuje destilací stripovací parou, vzduchem, inertním plynem nebo uhlovodíkovými párami.

Obecně je pro absorpci výhodný zvýšený tlak a snížená teplota. Průběh absorpce lze také ovlivnit rychlostí proudění kapaliny i plynu. Při vyšších rychlostech roste turbulence proudění a tím dochází k zintenzivnění přenosu hmoty. Nevýhodou je však rostoucí tlaková ztráta, a s tím související vyšší náklady na energie. Pozor je třeba si dát i na tzv. mez zatížení neboli „flooding characteristic“, kdy příliš rychle proudící plyn může strhávat kapalinu.

Absorpce může být buď fyzikální, kde se využívá větší rozpustnosti dané složky před ostatními, nebo chemická. U tohoto typu absorpce dochází k chemické reakci vybrané složky s rozpouštědlem. Nevýhodou fyzikální absorpce je fakt, že kapacita rozpouštědla je omezena rozpustností plynů v kapalině při dané teplotě a tlaku, kdežto nastane-li chemická reakce s absorbovaným plynem, kapacita rozpouštědla se zvětší, zvláště pokud je reakce nevratná.

Požadavky na absorpční činidlo jsou široké. Mělo by dobře a selektivně rozpouštět pouze požadovanou plynnou složku, mělo by být co nejméně těkavé, nekorodující, nepěnlivé, nehořlavé a levné. Dále by mělo být nízkoviskózní, jelikož viskozita značně ovlivňuje rychlost absorpce a mez zatížení. V praxi je nutné mezi těmito požadavky vybrat kompromis. Často rozhoduje právě cena, jelikož plyn, odcházející z absorberu, bývá nasycenou parou kapalného absorpčního činidla a tím vznikají jeho značné ztráty. [7, 8, 9]

### 2.5.1 Absorpční kolony

Absorpční kolony jsou válcové věže, vysoké i přes 30 metrů. Existuje několik druhů absorberů, avšak v rámci mé diplomové práce se budu zabývat pouze dvěma základními, a to:

- Náplňové
- Patrové

V obou případech je průtok plynu i kapaliny kontinuální. V ideálním zařízení dochází ke kontaktu dvou fází, k jejich bouřlivému promíchání a tím přestupu požadované plynné látky do kapalného rozpouštědla. Přestup hmoty je zprostředkován molekulární difúzí na rozhraní mezi dvěma nemísitelnými fázemi. Po ustanovení rovnováhy jsou obě fáze dokonale separovány. Reálné procesy jsou hodnoceny tzv. účinnostmi, která procentuálně vyjadřuje odchylku od ideálního stavu. Možné zachycení kapaliny do plynu se odstraňuje mechanicky.

Absorpční kolony jsou pro maximální účinnost konstruovány protiproudě, kdy lehčí plynná fáze vstupuje do paty kolony. Lze se však setkat i se souproudem či křížovým tokem.

V absorpční koloně většinou dochází k významnému zvýšení teploty díky energii vzniklé odpaření části kapaliny. Tento jev může způsobit problémy zejména při exotermických reakcích, proto v kolonách bývají zařazeny chladicí stupně. [8, 10]

#### **2.5.1.1 Náplňové kolony**

Náplňové kolony jsou výhodné v tom, že poskytují velký mezifázový povrch, výborný stupeň turbulence proudění a nízkou tlakovou ztrátu. Existují dva základní typy náplní, a to náhodně sypané tělíska vytvářející lóže, nebo strukturované bloky výplně.

Náhodně sypané kousky výplně mohou mít různý tvar a velikost. Nejpoužívanější jsou kroužky nebo sedla, např. Rashigovy kroužky, Pall kroužky, Berlova sedla atd. Průměr kroužků a sedel se pohybuje od 0,5 do 9 cm. Jelikož má kapalina při svém toku dolů tendenci směřovat spíše ke kraji kolony, musí se volit správný charakteristický průměr výplně, aby střed nezůstal „suchý“. K tomuto účelu může posloužit také dávkování kapaliny v několika vertikálních vrstvách a po celém průřezu kolony, na tzv. přerozdělovačích kapaliny.

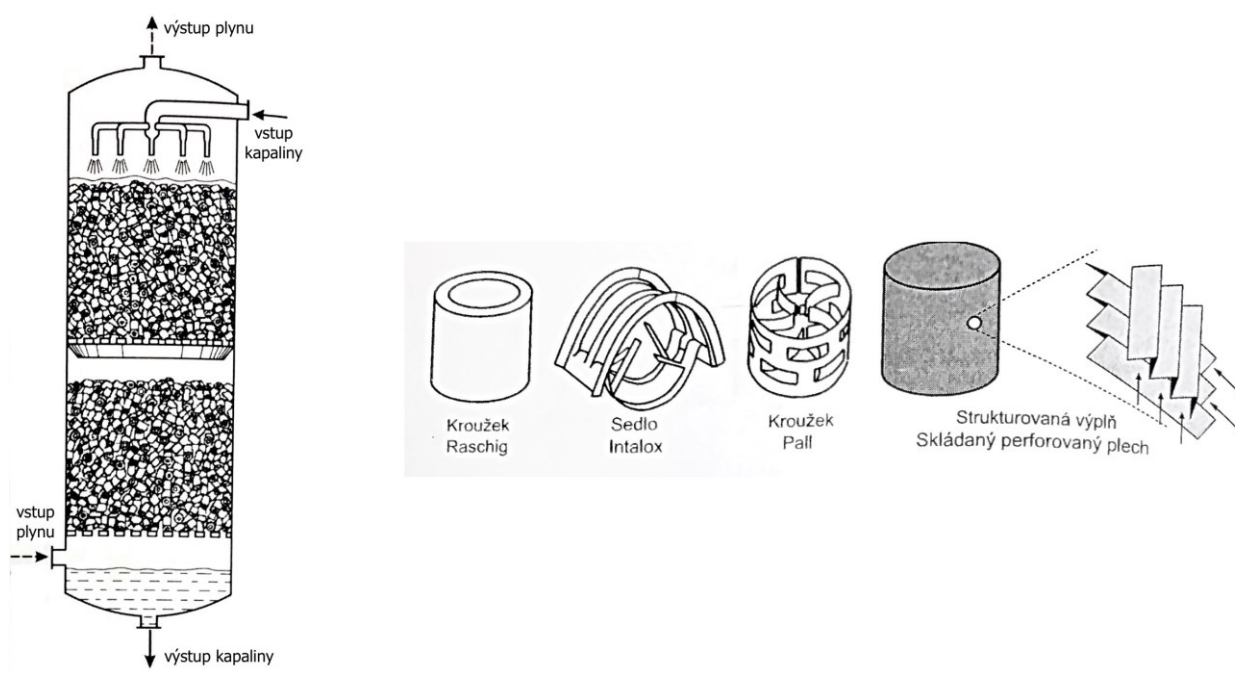
Náplň může být keramická, kovová nebo plastová. Keramická výplň se využívá především tam, kde je potřeba odolávat korozi. Kovová se používají do kolon, kde se jako kapalně rozpouštědlo používají nekorozivní organické kapaliny. Kovové kroužky a sedla jsou dražší, zato mají menší tlakovou ztrátu a vyšší účinnost. Plastová výplň se používá

také do korozivního prostředí. Avšak zde je nutné si dát pozor na teplotní režim a přítomnost oxidačního činidla, které plastovou výplň nenávratně poškozují. Druhy výplně jsou vidět na Obr. 4.

Většina typů kroužků se vyrábí kovové nebo plastové až na Rashigovy kroužky, které bývají převážně keramické. Právě tento typ kroužků je hojně využíván, zejména díky jednoduché konstrukci a výhodné ceně. Avšak někdy mohou způsobit nerovnoměrné rozložení kapaliny.

Sedla se primárně vyrábějí z keramiky nebo plastu. Tím je zajištěna jejich korozivzdornost. Tento typ výplně je nejlepší v rovnoměrné distribuci kapaliny.

Jak již bylo zmíněno, výplň kolony může tvořit pouze jediný blok, který má velmi složité konstrukční uspořádání dosahující velkého absorpčního povrchu. Taková výplň se nazývá strukturovaná. Stékající kapalina na povrchu bloku vytváří tenký film. V praxi se osvědčil tzv. tahokov. Ten se vyrábí tak, že se do plechu speciálním nožem vysekne série otvorů, které se po zvednutí nože natáhnou. Následující řada otvorů je přesazená. [8,11]



Obr. 4 Náplňová kolona a možnosti výplně



### 2.5.1.2 Patrové kolony

Patrové kolony jsou taktéž vysoké válcové věže, kde plynná a kapalná fáze přichází do styku na horizontálních patrech. Plyn je vháněn do paty kolony, prostupuje přes malé otvory směrem vzhůru a probublává vrstvou kapaliny, která teče napříč patry. Kapalina vstupuje do hlavy kolony a stéká dolů gravitací, přes svodiče vedle patra. Většinou dojde k vytvoření bublin a napěnění kapaliny, čímž se výrazně zvětší mezifázový povrch. Dochází tedy ke stupňovitému kontaktu fází.

Na jednotlivých patrech vzniká vrstva kapaliny o různé tloušťce. Čím větší je tato tloušťka, tím je delší čas zdržení plynu a tím je absorpce účinnější.

Také patrové kolony mohou mít několik konstrukčních možností, jak je možné vidět na Obr. 5. Kloboučková patra byla původně nejběžněji používaným typem. Nad jednotlivými otvory v sítu jsou umístěny kloboučky, přes které prochází proudící plyn zespodu. Kloboučky mají funkci kapalinového uzávěru, zamezují nežádoucímu průchodu kapaliny perforovaným dnem síťového patra. Hladina kapaliny by měla dosahovat až nad kloboučky, aby absorpce byla co nejúčinnější. Kloboučková patra mají velkou výhodu v tom, že dokážou pracovat s širokým rozsahem průtoků kapalně i plynné fáze. Na jednom patře mohou být desítky, ale i stovky kloboučků. Nicméně nové typy pater jsou mnohem méně nákladné, a proto se kloboučková patra v absorberech již většinou nepoužívají.

Síťová patra jsou konstruována jako jednoduché perforované plechy s kruhovými otvory s průměrem od 3 do 13 mm. Jejich pořizovací i provozní náklady jsou nízké, navíc absorpce probíhající na těchto patrech je velmi účinná. Nevýhodou je však fakt, že síťová patra jsou použitelná pouze na nízké průtoky plynu, také na nich často dochází k zaplavení způsobeném nahromadění kapaliny u svodiče. Při použití dostatečně velkých otvorů, jsou síťová patra relativně odolná vůči zanášení a jejich údržba je pak také snadná. Podobné konstrukce je šterbinové či roštové patro.

Ventilová patra jsou konstrukčně velmi podobná síťovým, jen otvory jsou opatřeny vertikálně se pohybujícími ventily, které v závislosti na průtoku plynné fáze regulují svým zdvihem průtok kapaliny. Takto se udržuje rychlost proudění plynu šterbinami v podstatě konstantní. [8, 10, 11]

### 2.5.2 Porovnání typů absorpčních kolon

Pro pozitivní průběh absorpce a pro požadované koncentrace jednotlivých látek ve výstupních prouděch je důležité zvolit správný typ absorpční kolony. Zda využijeme patrovou, náplňovou či zvolíme méně využívané typy jako sprchovou, přepážkovou, rozstřikovací atd.

Pokud má mít absorpční kolona průměr menší než 0,6 metrů a výšku menší než 6 metrů, pak při použití náplňové kolony předpokládáme výrazně menší náklady. Avšak v případě nutnosti použít čistě kovových materiálů, bude nakonec levnější kolona patrová.

Jak již bylo zmíněno dříve, korozivní látky a kyseliny mohou přijít do styku pouze s keramikou popřípadě plastem, v takovýchto případech vždy uvažujeme náplňovou kolonu. Tento typ je také výhodné využít i v případě, kdy má kapalina tendenci příliš pěnít.

Když je v kapalině přítomna pevná fáze, nebo vzniká kondenzací v fáze plynné, mohou se v koloně vytvořit úsady. V těchto případech s výhodou využíváme patrových kolon, nejčastěji se síťovými patry, které jsou jednoduché při údržbě a navíc, při použití dostatečně velkých děr, značně snížíme intervaly mezi jednotlivým čištěním. Toto je také velmi důležité s ohledem na výrobní proces, kdy časté odstávky výrazně snižují výrobní kapacitu zařízení.

Také jsem zmiňovala, že při absorpci dochází ke zvyšování teploty, proto se dovnitř kolon instalují chladicí stupně. V těchto případech se dává přednost patrovým kolonám před náplňovými, jednotlivá patra také lépe odolávají s tím související teplotní roztažnosti.

Ačkoliv náplňové kolony se strukturovanou výplní jsou většinou dražším řešením, jsou nejlepší volbou v případech, kdy je rozhodující tlaková ztráta, nebo při nahrazení stávajících pater kolon, je-li požadována vyšší kapacita zařízení a větší stupeň separace nežádoucích látek z plynného proudu. [8, 10, 12]

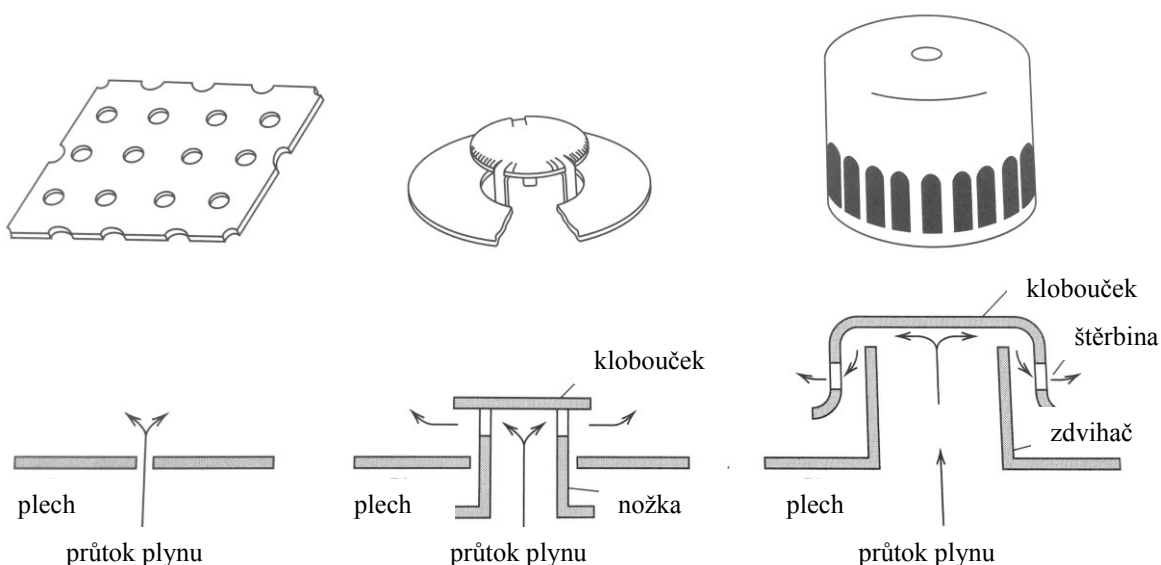
### 2.5.3 Návrh absorpční kolony

Konstrukčním návrhem absorpčních kolon se také zabývá mnoho odborné literatury.[8, 9, 10, 12] Vždy je nutno zvážit následující faktory:

- teplotu, tlak a průtok vstupních proudů
- požadovaný stupeň znovuzískání jedné nebo více rozpuštěných látek
- provozní teplotu, tlak a přípustný pokles tlaku
- minimální a reálný průtok rozpouštědla

- tepelný efekt absorpce
- počet teoretických pater
- typ absorpční kolony
- nutnost využít přerозdělovače
- výška a průměr kolony.

Při návrhu absorpční kolony je nutné určit zejména počet teoretických pater, na kterých dochází k ustanovení rovnováhy a optimální průtok absorpčního činidla, kterého musí být více, než je jeho určené minimální množství. K tomuto účelu slouží grafické a numerické metody, jako například McCabe-Thieleho metoda. V těchto metodách je předpoklad konstantního průtoku proudů a neuvažuje se s tepelným efektem absorpce, operace je brána jako izotermní. [8, 9]



Obr. 5 Patra kolon

### 3 Praktická část

Má diplomová práce vznikla ve spolupráci s firmou ArcelorMittal Ostrava a.s. při řešení projektu „Materiálová a energetická bilance provozu odsíření koksárenského plynu a navazujících technologií koksochemie AMO“. Tento výzkum probíhal téměř rok na koksovně. Cílem bylo stanovit opatření, kterými by bylo možno ve stávajícím provozu optimalizovat materiálové a energetické toky látek pro úsporu provozních nákladů. Projekt byl zaměřen především na jednotku odsíření a na biologickou čistírnu odpadních vod.

K simulaci procesu bylo potřeba zajistit zejména teploty, průtoky, tlaky a složení plynných i kapalných proudů, které vstupují do procesu. Tyto hodnoty byly jednak zjištěny z operačního systému společnosti, jednak z experimentálního měření. Složení proudů jsou výsledkem analýz podnikové laboratoře. Dále je k simulaci nutné znát podrobný technický popis jednotlivých zařízení. Ten je uveden v následující kapitole.

#### 3.1 Popis zařízení pro odsíření koksárenského plynu

##### 3.1.1 Pračka sirovodíku

Náplňová absorpční kolona o průměru 3,8 metrů je zařazena na počátku této technologické jednotky. Využívá strukturovanou výplň, tahokov, s měrným povrchem  $44 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Rozměr ok výplně je  $42 \times 12,5 \text{ mm}$  a tloušťka plechu tahokovu je 2 mm. V pračce jsou instalovány čtyři bloky ocelové výplně, výška každého balíku je 3 metry a je uložena na nosné konstrukci.

Výplň tvoří svislá síta z expandované síťoviny, instalované přes celý průřez pračky. Mezi tahokovovými sítami jsou střídavě rozmístěny dlouhé distanční lišty, sloužící jako podkladky, vyrobené ze smrkového dřeva. Jednotlivé vrstvy tahokovu jsou mezi sebou navzájem posunuty o  $45^\circ$ , takže třetí vrstva oproti první vrstvě má orientaci výplně sít posunutou o  $90^\circ$ .

##### 3.1.2 Pračky amoniaku

První amoniaková pračka, téměř 30 metrová kolona má velmi podobné konstrukční uspořádání jako pračka sirovodíku. Tahokovová výplň má stejné parametry, v pračce jsou také umístěny čtyři vrstvy výplně. Průměr kolony je totožný, tedy 3,8 metrů.

Druhá amoniaková pračka je taktéž náplňová absorpční kolona, rozdíl je však v tom, že náplní jsou polypropylenové PALL kroužky o průměru cca 4 cm. Sypaná výplň

je taky rozdělena do čtyř bloků, umístěné v různých výškách na nosných patrech. Každý blok měří 3 metry. V horní části je pračka opatřena lamelovým odlučovačem kapek z plynu. Pro jednotlivé bloky výplně je přípustná tlaková ztráta 0,1 kPa.

Ve spodní části pračky je instalováno tzv. jemné praní. Do kolony je dávkován asi 3% roztok hydroxidu sodného pro odstranění kyselých složek z plynu, zejména zbytku sirovodíku. Tento proces probíhá na třech kloboučkových patrech, každé patro má tlakovou ztrátu 0,3 kPa. Patro je rozděleno na tři pásy, ve středním je 32 komínků, v krajních pásích pak po 30, tedy dohromady 92 kloboučků. Kapalina přetéká z jednoho patra na druhé obdélníkovými svodiči. Mezi jednotlivými patry je rozteč 0,6 metrů. V současné době není stupeň jemného praní provozován, avšak patra v koloně zůstávají a proudí jimi vstupující koksárenský plyn.

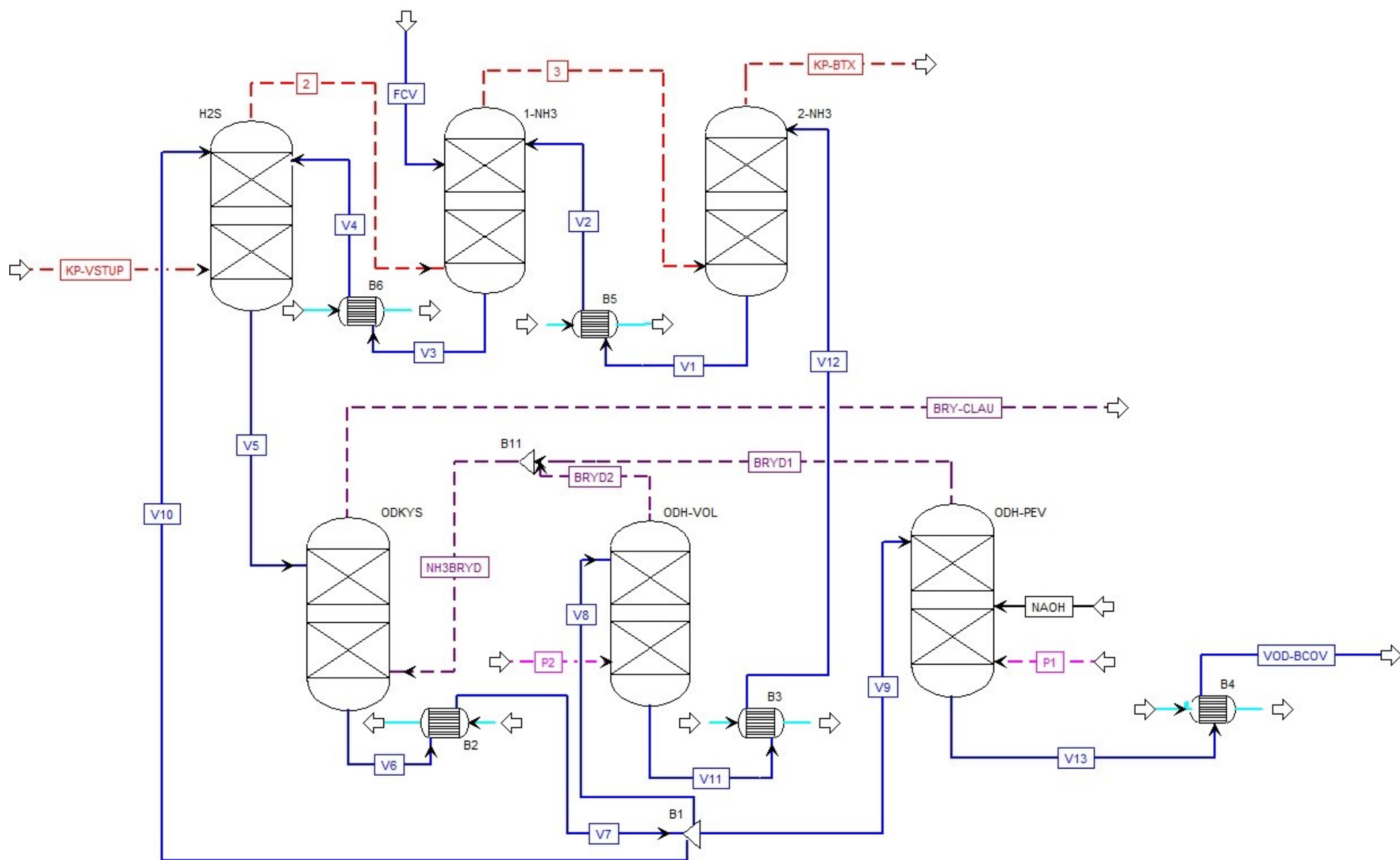
### **3.1.3 Odkyselovací kolona**

Odkyselovací kolona je desorpční zařízení, měřící necelých 16 metrů. Ve spodní části jsou umístěny dvě vrstvy polypropylenových PALL kroužků, každá o výšce 3 metry. Spodní část má průměr 2,4 m. Třetí vrstva, která měří 2 metry je uložena na nosném patře ve vrchní části odkyselovací kolony, jejíž průměr je 1,8 m. Průměr plastové výplně je taktéž necelé 4 centimetry. Jako stripovací médium přicházejí do paty kolony amoniakové brýdy z odhaněčů volně a pevně vázaného čpavku. Pracovní teplota, která je zde okolo 100°C, se musí pravidelně kontrolovat, aby nedošlo k jejímu překročení a tím deformaci plastové výplně.

### **3.1.4 Odhaněč volně a pevně vázaného čpavku**

Tyto odhaněče mají shodnou konstrukci. Jedná se opět o desorbéry, kde výplň tvoří PALL kroužky o průměru do 4 cm. Bloků výplně jsou také tři, všechny umístěné ve spodní části kolon, které mají průměr 2,4 metrů. Vrchní, užší část neobsahuje žádnou výplň a má průměr 1,3 m. Odlišností je však materiál kroužků. Každý blok se skládá z jednoho metru titanových a jednoho metru polypropylenových PALL kroužku, naspaných na sobě. Do paty kolon se vhání směs 0,6 a 1,8 MPa vodní páry. [6]

Schéma celého procesu je znázorněno na Obr. 6.



Obr. 6 Schéma odsíření na AMO a.s.

### 3.2 Specifikace vstupních proudů

Typické složení koksárenského plynu je uvedeno pro hlavní složky v Tab. 1, a pro doprovodné složky v Tab. 2.

Tab. 1 Zastoupení hlavních složek koksárenského plynu

Hlavní složky	Průměrná hodnota obj. %	Rozmezí obj. %
CO <sub>2</sub>	2,0	1,2-3,0
O <sub>2</sub>	0,5	0,2-1,0
CO	6,0	4,4-8,7
H <sub>2</sub>	55,9	50,2-59,0
CH <sub>4</sub>	23,1	21,4-26,1
N <sub>2</sub>	10,4	7,1-15,0

Tab. 2 Zastoupení doprovodných složek v koksárenském plynu

Doprovodné látky	Průměrná hodnota g/m <sup>3</sup> (n)	Rozmezí g/m <sup>3</sup> (n)
H <sub>2</sub> S	3,6	1,4-4,0
NH <sub>3</sub>	6,0	5,0-7,3
BTX	31,7	26,5-36,8
H <sub>2</sub> O	27,7	26-30

Složení surové fenolčpavkové vody je značně ovlivněno provozními podmínkami a vlastnostmi vsázkového uhlí. Velký význam má teplota cirkulující vody na chlazení předlohy. Čím je tato teplota nižší, tím je čpavková voda koncentrovanější. Složení je zobrazeno v Tab. 3.

Tab. 3 Zastoupení látek v surové fenolčpavkové vodě

Složky	Obsah ve čpavkové vodě (g/dm <sup>3</sup> )
NH <sub>3</sub> celkový	2,5 - 4,0
Fenoly	1,0 - 2,5
Oxid uhličitý	1,5 - 2,0
Sirovodík	0,8 - 1,2
Dehet	0,5 - 1,0
Chloridy	1,5 - 1,7



Složky ve vyvažené vody, která vystupuje z odhaněče volně vázaného amoniaku a vstupuje do 1. amoniakové pračky jsou podobné jako u fenolčpavkové vody.[2]

### 3.3 Postup provedení simulace

K simulaci procesu odsíření koksárenského plynu jsem využila program Aspen. Aspen je zkratka pro „Advanced System for Proces ENgineering“. Jedná se tedy o software pro simulaci technologických procesů. V tento počítačovém programu je možno stávající či navrhovaný proces zobrazit pomocí bloků, odpovídajících jednotkovým operacím, které jsou propojeny materiálovými a energetickými proudy. K výpočtu se používají bilance, termodynamické a chemické rovnováhy, korelace sdílení tepla a hmoty, reakční stechiometrie a kinetická data. Velkou výhodou využití těchto počítačových simulací je úspora času při návrhu procesu, umožňují jednoduše měnit provozní podmínky a konstrukční uspořádání zařízení. Často je simulacemi možné optimalizovat stávající provoz. [13, 14]

Kroky pro vytvoření simulace jsou následující:

- Definovat všechny čisté chemické složky účastnící se procesu, tyto látky je možné najít v databázích programu.
- Určit termodynamický model, který správně reprezentuje fyzikální vlastnosti látek a směsí.
- Definovat jednotkové operace, vybrat odpovídající bloky z nabídky a definovat proudy, které vstupují do procesu.
- Specifikovat termodynamické podmínky všech vstupních proudů (teploty, tlaky, průtoky, složení atd.).
- Určit provozní podmínky jednotek bloků.

Při výběru čistých složek je možné vybrat z následujících šesti skupin:

- Konvekční: plynné a kapalné látky, která mohou vytvářet fázovou rovnováhu kapalina-pára, použitelné pro naši simulaci.
- Pevné látky.
- Ne-konvenční: pevné látky, které jsou tvořeny více prvky, jako například uhlí či buničina. Tyto komponenty se neúčastní chemické ani fázové rovnováhy.
- Pseudokomponenty: látky představující ropné frakce, charakterizované podle bodu varu, molekulární hmotnosti atd.

- Polymery, oligomery: látky využívají polymerní modely.
- Hypotetické kapaliny: tyto látky se využívají především v pyrometalurgických procesech, například modelování uhlíku v roztavené oceli atd.

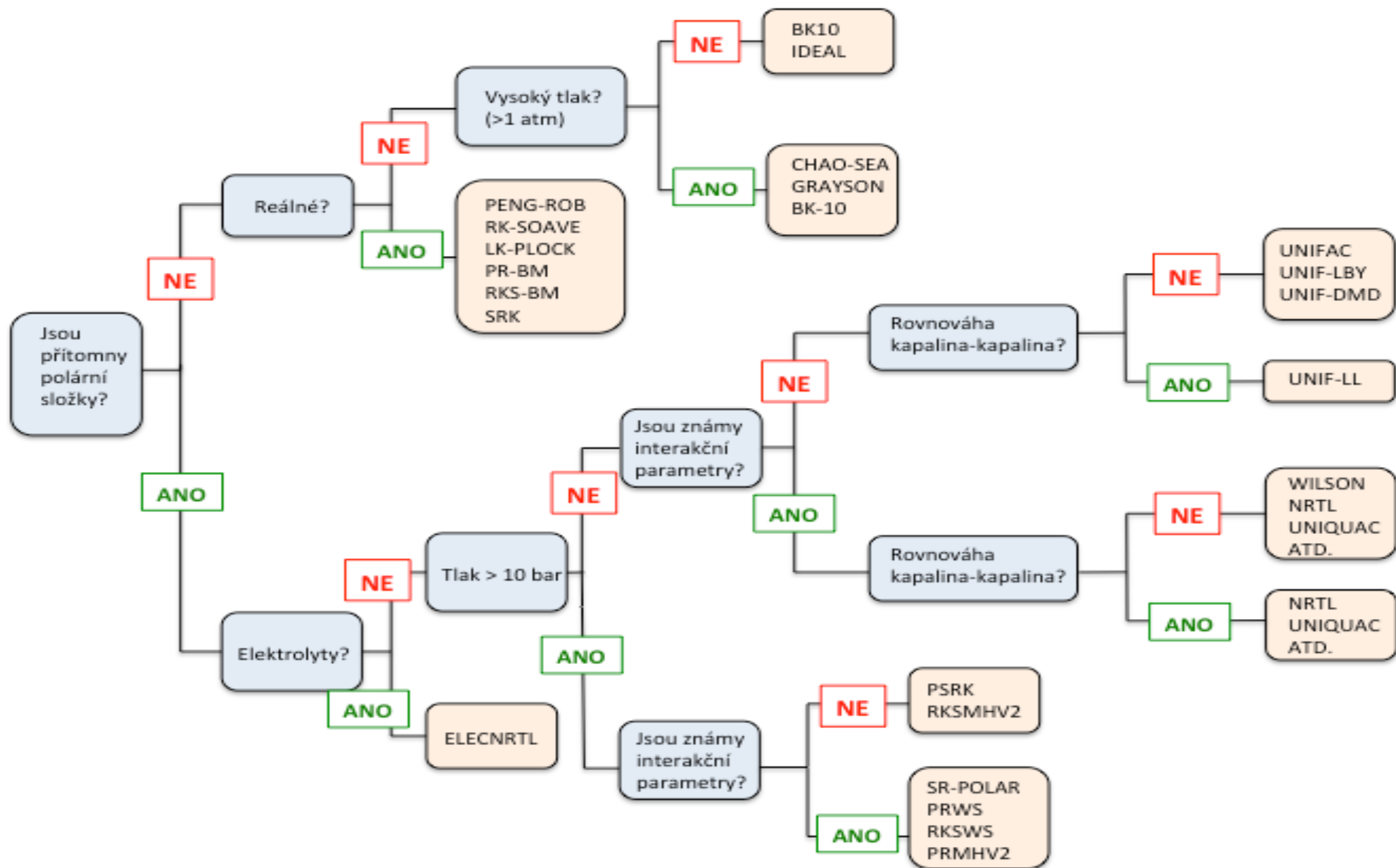
Dalším důležitým krokem je určit správný typ procesu. Zde je možné vybrat z aplikace pro chemické procesy, procesy probíhající v plynné fázi, polymery, petrochemii, environmentální aplikace a jiné, přičemž k naší simulaci se nejvíce hodí model zahrnující elektrolyty. Tato šablona je použitelná právě pro systémy, kde se vyskytují slabé a silné elektrolyty, kde dochází ke srážení solí a dokonce i pro směsná rozpouštědla. Základními chemickými rovnicemi jsou částečná a úplná disociace. Pro představu jsou zde uvedeny konkrétní složení kapalných proudů, kde je tento model s výhodou využitelný:

- Vodný kyselý roztok: voda, obsahující rozpuštěný sirovodík, amoniak, oxid uhličitý a kyanovodík, nebo další podobné rozpouštědla.
- Amoniová voda: voda, obsahující aminy, jako monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA), metyldietanolamin (MDEA) aj. k odstranění sirovodíku a oxidu uhličitého z plynu.
- Vodné roztoky kyselin a zásad: HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> a další. [15, 16]

K výběru fyzikální metody, odpovídající reálnému procesu je možné využít algoritmus, který je vidět na Obr. 7. Aspen v podstatě rozeznává čtyři skupiny fyzikálních parametrů, které jsou založeny na následujících modelech:

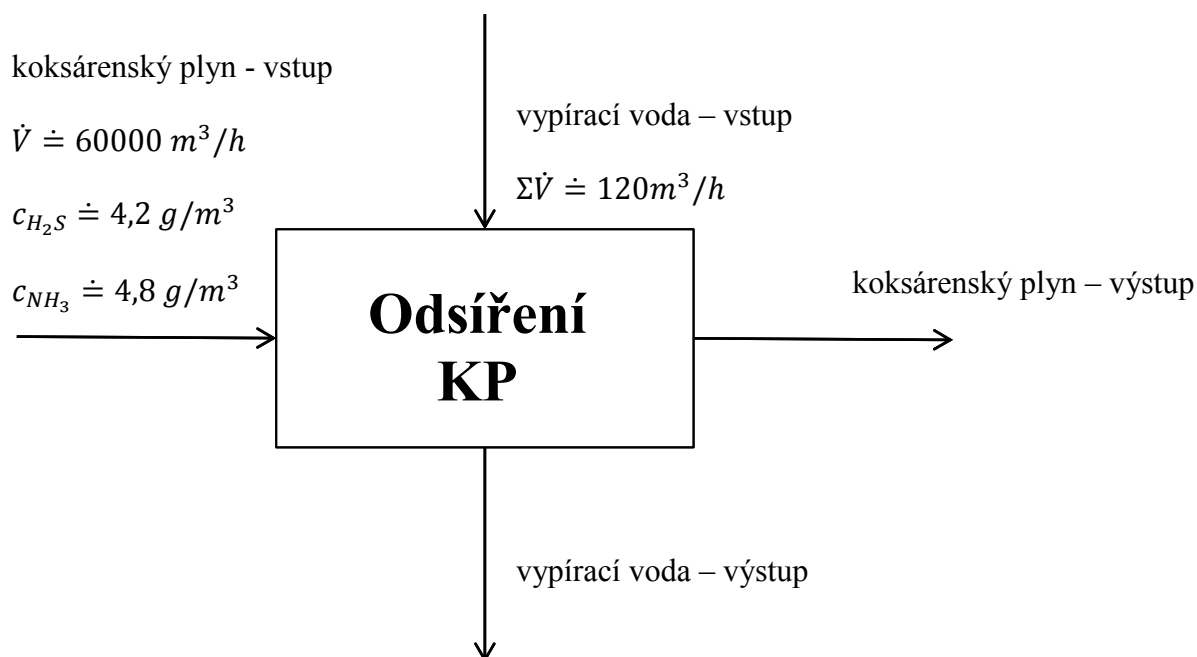
- Ideální – procesy popisovány stavovou rovnicí ideálního plynu.
- Stavové rovnice – pro modelování parní fáze, nízkomolekulárních plynů a nepolárních nebo blízko polárních látek.
- Aktivitní koeficienty – vhodně popisují neideální chování kapaliny.
- Speciální modely.

Výsledkem mohou být informace o průtocích, složení a vlastnostech jednotlivých výstupních proudů, nebo provozní podmínky zařízení. [14]



Obr. 7 Algoritmus výběru optimální metody

### 3.4 Materiálová bilance



Obr. 8 Materiálová bilance

Byla provedena materiálová bilance procesu odsíření koksárenského plynu, jehož schéma je ukázáno na Obr. 6. Hlavní vstupní a výstupní proudy jsou shrnuty do obecného schématu viz Obr. 8. Výsledky materiálové bilance jsou sumarizovány v následující tabulce Tab. 4. Označení proudů odpovídá označení na schématu Obr. 6.

Koncentrace vstupních a výchozích složek jsou uvedeny pouze pro sirovodík a amoniak, ostatní složky koksárenského plynu nebyly do bilančních výpočtů absorpčních kolon zahrnuty.

Z bilančního výpočtu vyplývá, že v sirovodíkové pračce dojde k odstranění 68% sirovodíku a 70% amoniaku. Účinnost vypírání  $\text{H}_2\text{S}$  je 68% a  $\text{NH}_3$  70%, viz proudy KP-VSTUP a proud 2. V první amoniakové pračce dojde k odstranění 24% původního množství  $\text{H}_2\text{S}$  a 26% původního množství amoniaku. Účinnost vypírky je pro  $\text{H}_2\text{S}$  75% a pro  $\text{NH}_3$  89%, viz proud 2 a 3. Ve druhé amoniakové pračce se vypere 5% z původního množství sirovodíku a 3% z původního množství amoniaku. Účinnost vypírání je pro  $\text{H}_2\text{S}$  66% a 82% pro  $\text{NH}_3$ , viz proud 3 a KP-BTX.

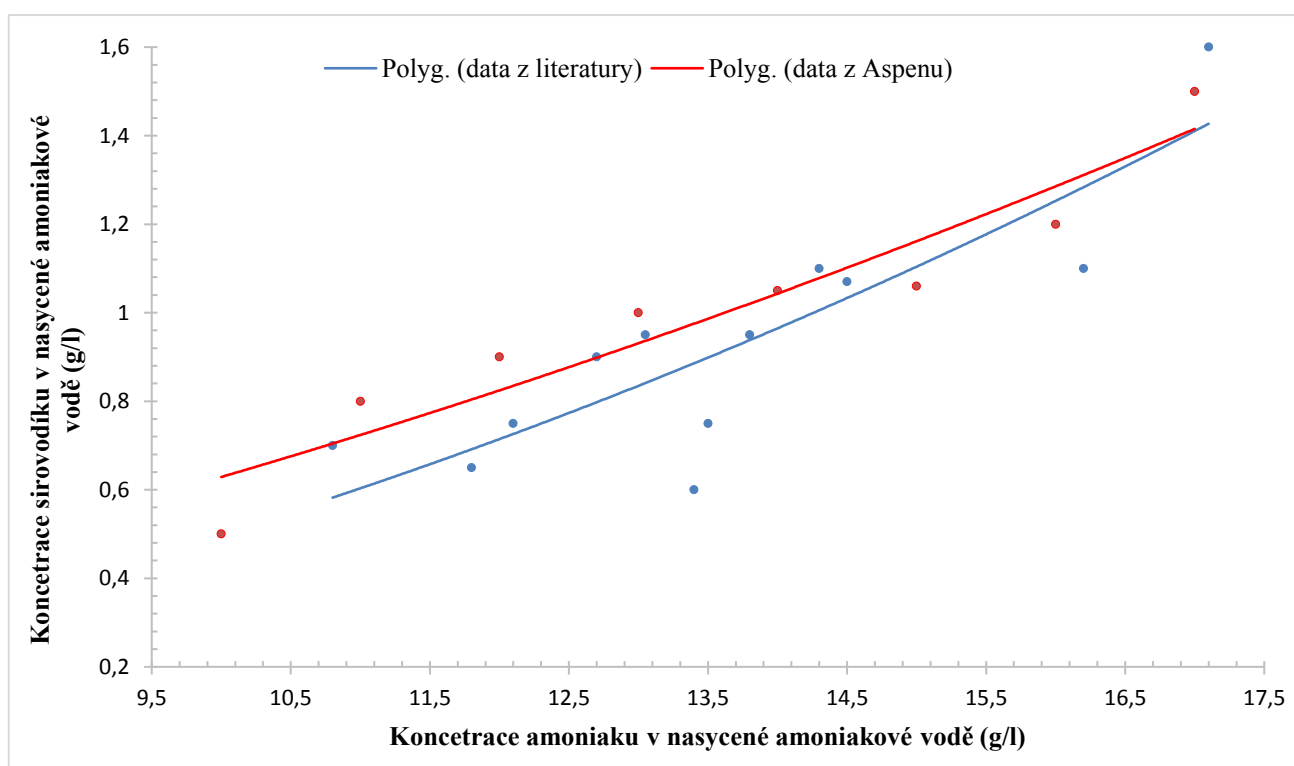
Tab. 4 Výsledky materiálové bilance

Proud	Jednotka	KP-vstup	2	3	KP-BTX	V12	V2	FCV	V4	V5	V10
Fáze	-	plyn	plyn	plyn	plyn	kapalina	kapalina	kapalina	kapalina	kapalina	kapalina
Teplota	°C	23,2	23,9	25,6	26,3	27	25,2	26,4	25,5	28,5	28,6
Objemový průtok	m <sup>3</sup> /h	55289,6	55537	56980,4	58892	41,5	41,2	36,2	77,2	128,2	49,6
Hustota	kg/m <sup>3</sup>	0,543	0,525	0,514	0,501	995,7	997,0	995,9	997,1	986,4	980,9
Koncentrace H <sub>2</sub> S	g/m <sup>3</sup>	4,31	1,37	0,35	0,12	20	20,24	400	421,3	3124,2	2700
Koncentrace NH <sub>3</sub>	g/m <sup>3</sup>	4,96	1,48	0,17	0,03	200	200,2	1000	1201,5	14205	13000

### 3.5 Ověření bilančního modelu

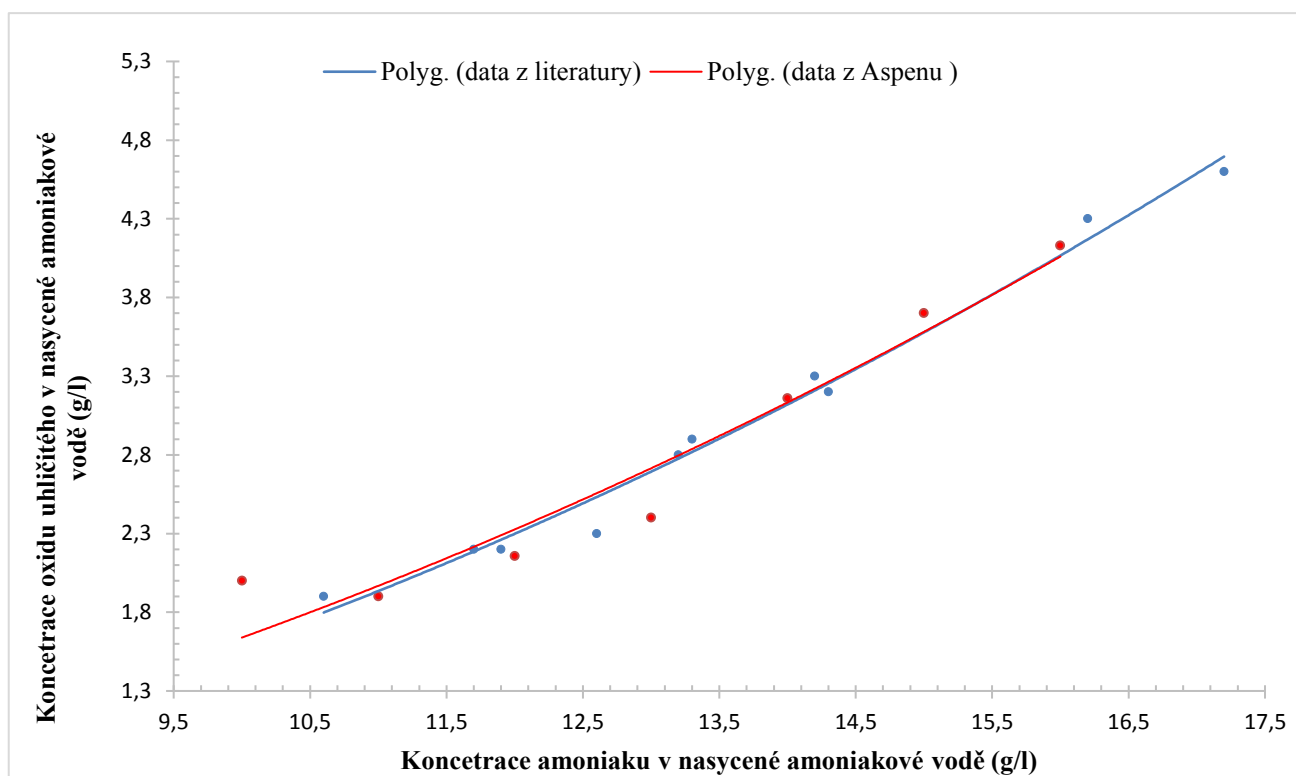
K ověření správnosti simulačního bilančního modelu a zvolených termodynamických podmínek jsem využila literaturu [17]. Autoři zde popisují optimální průběh absorpce v pračkách, kdy se k odstranění sirovodíku z koksárenského plynu využívá amoniaková voda. Pro srovnání jsem vytvořila závislosti, které vždy obsahují data z uvedené literatury a data, která jsem získala simulací v programu Aspen.

Prvním grafem je závislost koncentrace sirovodíku na koncentraci amoniaku v nasycené amoniakové vodě. Na Obr. je možné vidět mírnou odlišnost, trend však lze považovat za analogický.



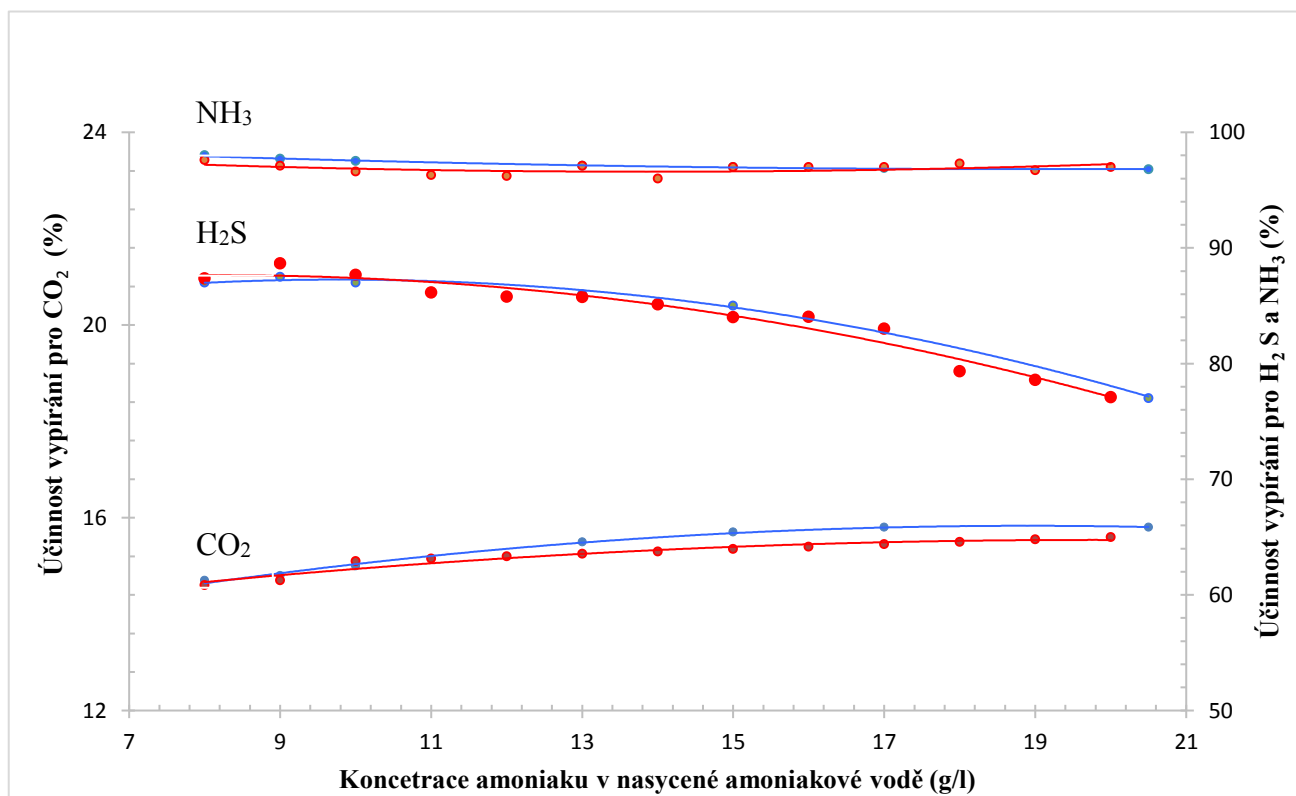
Obr. 9 Graf závislosti sirovodíku na amoniaku v nasycené amoniakové vodě

Dalším grafem je závislost koncentrace oxidu uhličitého na koncentraci amoniaku v nasycené amoniakové vodě v g/l. Jak je možné vidět na Obr. , trend je stejný jako v předchozím případě. To znamená, že čím je větší koncentrace amoniaku, tím je i větší koncentrace  $\text{CO}_2$ , tedy roste účinnost vypírání oxidu uhličitého z koksárenského plynu. Data z literatury jsou totožná jako data, získaná ze simulace v Aspen.



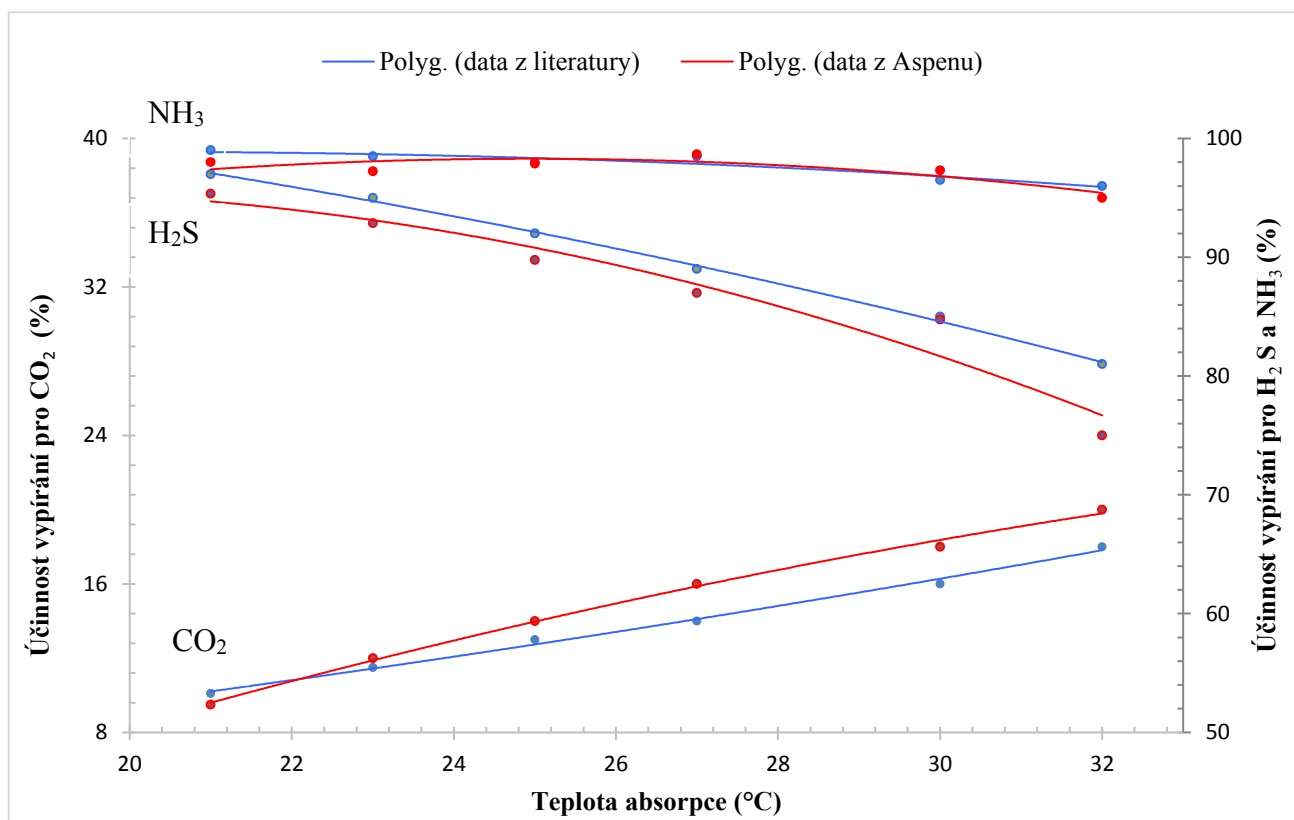
Obr. 10 Graf závislosti koncentrace oxidu uhličitého na amoniaku v nasycené amoniakové vodě

Následující graf Obr. 9 ukazuje účinnost vypírání sirovodíku, amoniaku a oxidu uhličitého v závislosti na koncentraci amoniaku v nasycené amoniakové vodě v g/l.



Obr. 9 Graf závislosti účinnosti vypírání H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> a CO<sub>2</sub> na koncentraci amoniaku v nasycené vodě

Posledním využitým ukazatelem k ověření vhodnosti vytvořeného bilančního modelu je následující graf Obr. 10. Tím je závislost účinnosti vypírání sirovodíku, amoniaku a oxidu uhličitého na teplotě. Jak již bylo zmíněno v teoretické části, s rostoucí teplotou se snižuje účinnost absorpce. U hlavních sledovaných složek, tedy sirovodíku a amoniaku, trend odpovídá.



Obr. 10 Graf závislosti účinnosti vypírání H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> a CO<sub>2</sub> na teplotě

Ve všech uvedených příkladech spolu data použitá z literatury a data, vystupující z programu Aspen, korespondují. Toto ukazuje na vhodnost vybraných termodynamických modelů a modelů jednotkových operací včetně zahrnutí procesů s elektrolyty. Vytvořený bilanční simulační model tedy adekvátně odpovídá provozované realitě.

S tímto modelem jsem provedla simulační výpočet zařízení, která byla původně konstruována na odlišné vstupní podmínky a ověřila jejich technické parametry.



### 3.6 Srovnání výsledků

Při simulaci byly použity optimální parametry pro danou technologii, které určují provozními předpisy. Z výsledků je patrné, že některé hodnoty sledovaných parametrů neodpovídají dlouhodobě sledovaným trendům. Jedná se zejména o koncentraci sirovodíku v koksárenském plynu na výstupu z odsíření. Model ukazuje, že teoreticky je možné tuto koncentraci ještě více snížit.

Spolu s koncentrací amoniaku, je koncentrace sirovodíku v koksárenském plynu přísně sledována ze dvou důvodů. Prvním z nich jsou environmentální aspekty. Koksárenský plyn se totiž po průchodu benzolovou pračkou využívá k otopu koksárenských baterií pro svou vysokou výhřevnost, okolo  $16 \text{ MJ/m}^3$  (n). Při spalování dochází ke vzniku oxidu siřičitého a oxidů dusíku, které negativně ovlivňují kvalitu ovzduší. Limity jsou stanoveny českou legislativou, a to na přípustné koncentrace do  $0,5 \text{ g/m}^3$  (n) pro sirovodík, a do  $0,05 \text{ g/m}^3$  (n) pro amoniak. [18, 19] Při stále zvyšujících se nárocích na ochranu životního prostředí lze předpokládat, že do budoucna budou tyto limity výrazně sníženy. Proto by podniky měly být na tuto situaci připraveny.

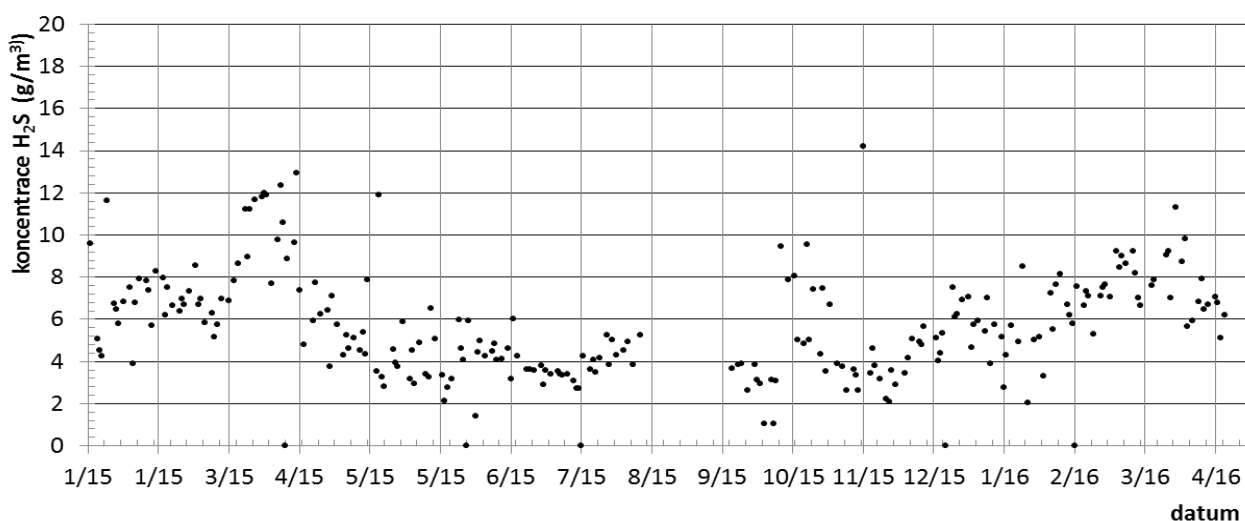
Druhý důvod je spojen s výrobou síry Clausovým způsobem. Do Clausovy pece přicházejí kyselé a amoniakové brýdy, které se zde spalují. Při dostatečně velké koncentraci sirovodíku z brýdách stačí teplo této exotermické reakce pro endotermní reakci rozkladu amoniaku. V případě, že tomu tak není, musí se do pece část potřebného tepla dodat spalováním přidávaného koksárenského plynu spolu s brýdami. Pokud by se tedy podařilo zvýšit koncentraci sirovodíku v nasyceném vypíracím roztoku a následně i v kyselých brýdách, mohlo by se značně ušetřit na množství přiváděného koksárenského plynu do Clausovy pece.

Neméně důležitým faktem je i ten, že čím bude vyšší koncentrace sirovodíku v kyselých brýdách, tím se zvýší produkce vyráběné síry, která je cennou surovinou na trhu chemického průmyslu. U amoniakálního způsobu odsíření je výhoda v uspořádání jednotlivých aparátů. Sirovodíková pračka a dvě pračky amoniaku jsou totiž zařazeny před pračkou benzolu. K vypírání benzolu z koksárenského plynu se využívá prací olej, jedna z frakcí při destilaci černouhelného dehtu. Při absorpci vždy dochází k malým úletům kapalného absorbentu do plynu, a proto by vznikající síra mohla být malým množstvím černouhelného pracího oleje znečištěna. Avšak v tomto uspořádání tomu tak není, síra je v čistotě 99%.

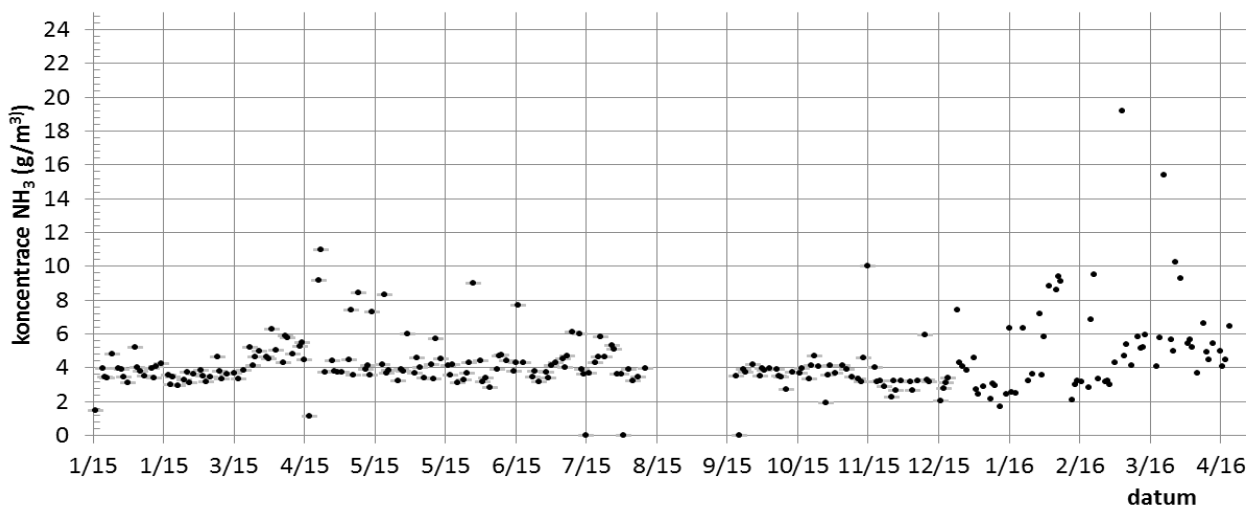
### 3.7 Trendy provozních parametrů

#### 3.7.1 Trendy koncentrací $\text{H}_2\text{S}$ a $\text{NH}_3$ v koksárenském plynu

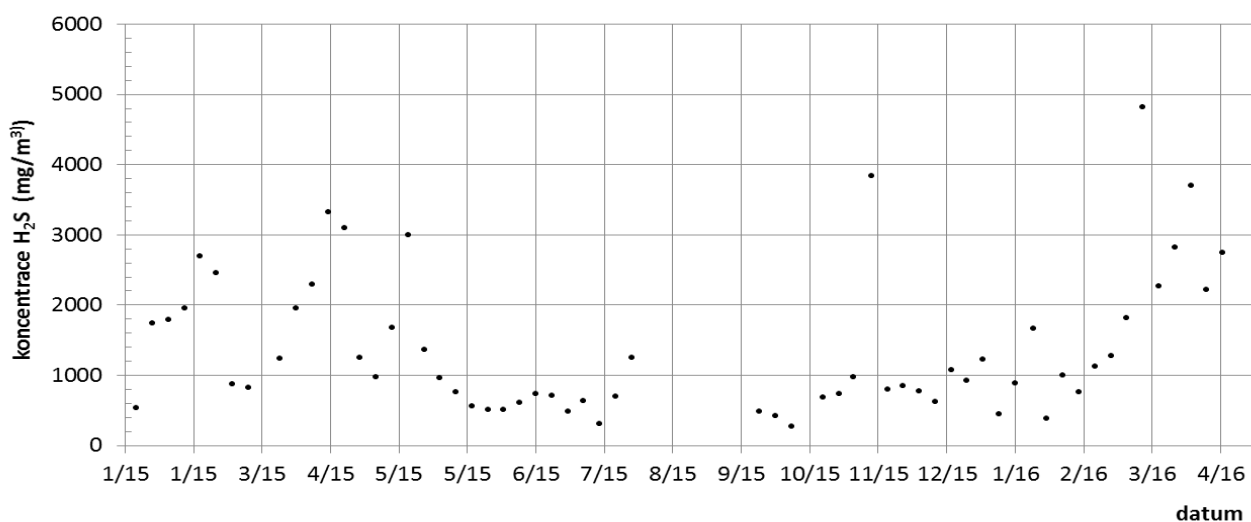
Koncentrace jsou sledovány v surovém plynu, za  $\text{H}_2\text{S}$  pračkou, za první i druhou  $\text{NH}_3$  pračkou a koncentrace amoniaku také za pračkou BTX. Trendy vývoje ukazují následující grafy. Některé koncentrace jsou stanovovány laboratorně z jednorázově odebraných vzorků. Odběry jsou prováděny pravidelně, ovšem nikoli ve stejnou dobu na všech sledovaných odběrových místech. Některé hodnoty jsou získány z kontinuálního analyzátoru.



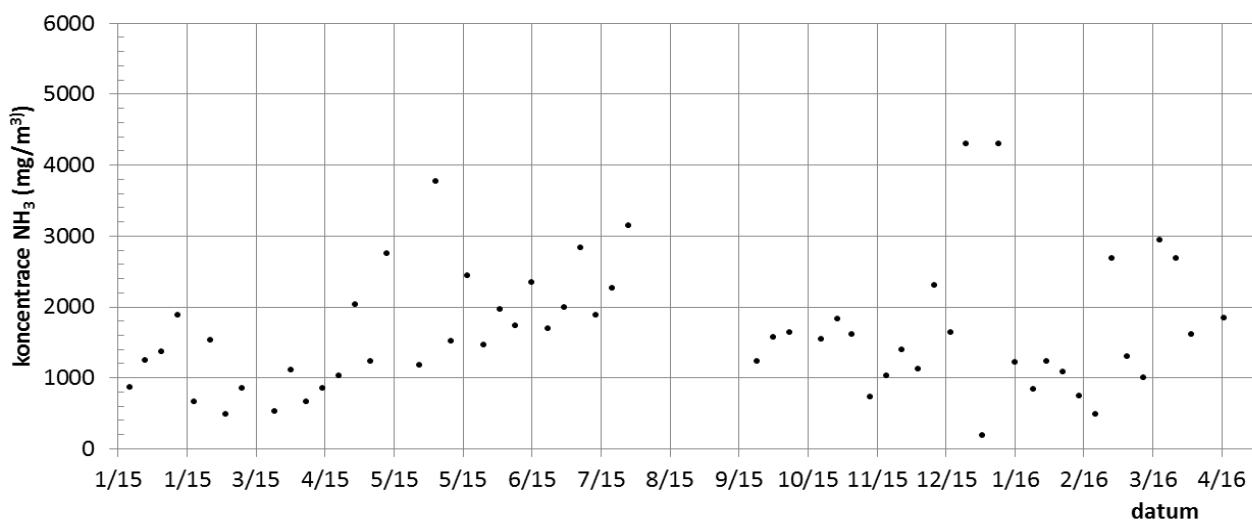
Obr. 11 Trend koncentrace  $\text{H}_2\text{S}$  v surovém plynu.



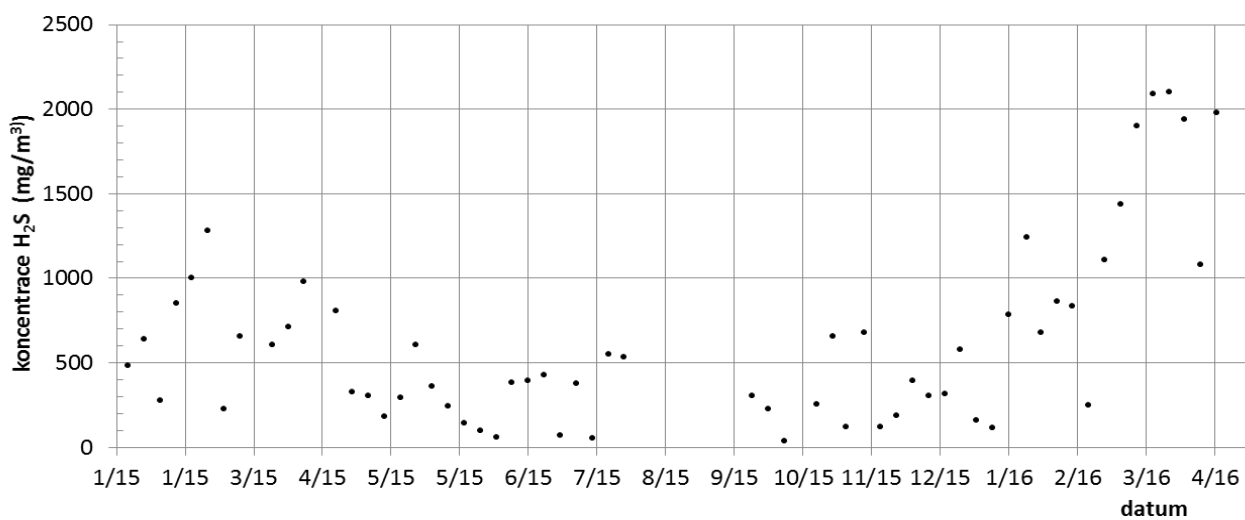
Obr. 14 Trend koncentrace  $\text{NH}_3$  v surovém plynu



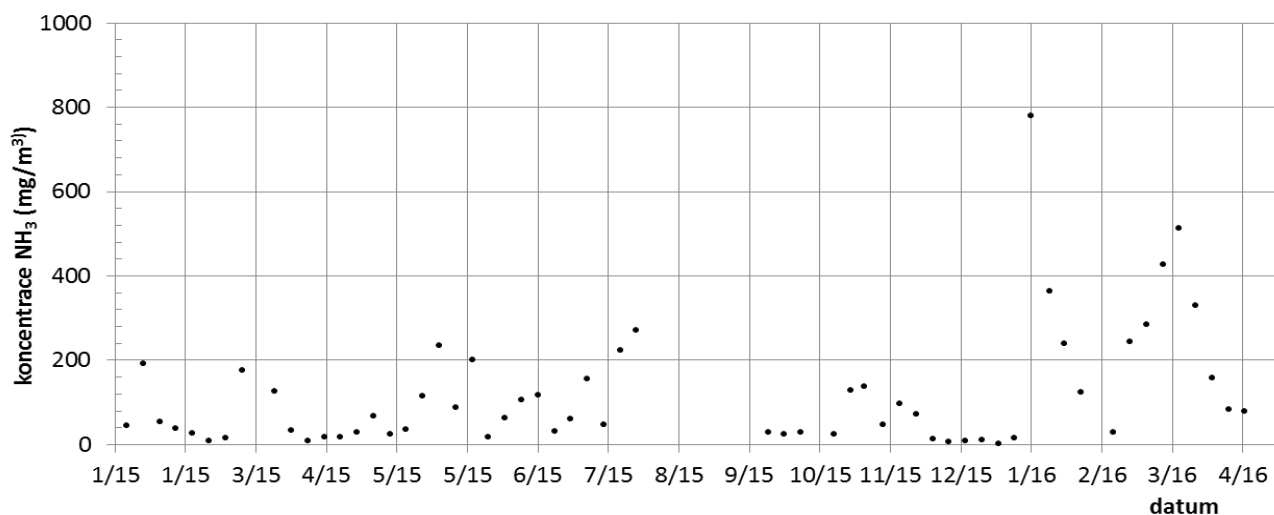
Obr. 15 Trend koncentrace  $\text{H}_2\text{S}$  za sirovodíkovou pračkou



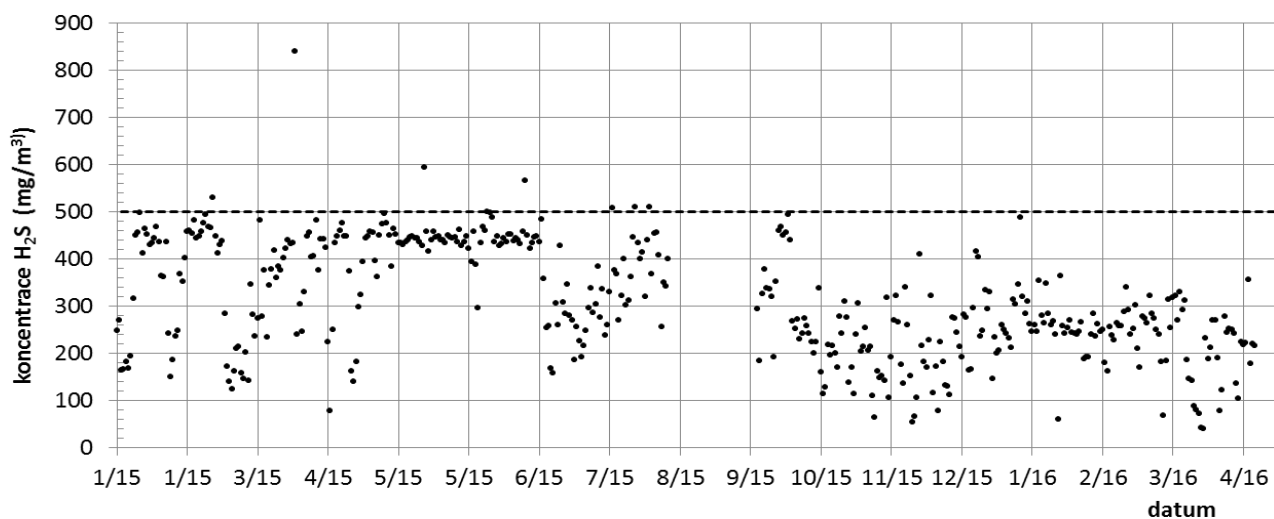
Obr. 16 Trend koncentrace  $\text{NH}_3$  za sirovodíkovou pračkou



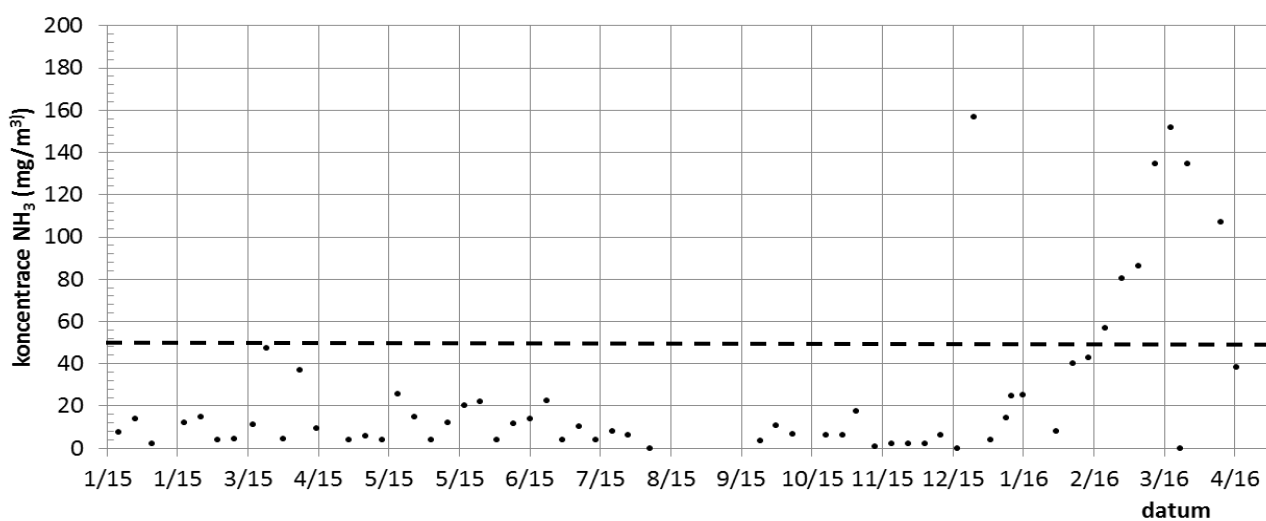
Obr. 17 Trend koncentrace  $\text{H}_2\text{S}$  za první amoniakovou pračkou



Obr. 18 Trend koncentrace  $\text{NH}_3$  za první amoniakovou pračkou



Obr. 19 Trend koncentrace  $\text{H}_2\text{S}$  za druhou amoniakovou pračkou. Čárkovaně naznačen přípustný limit

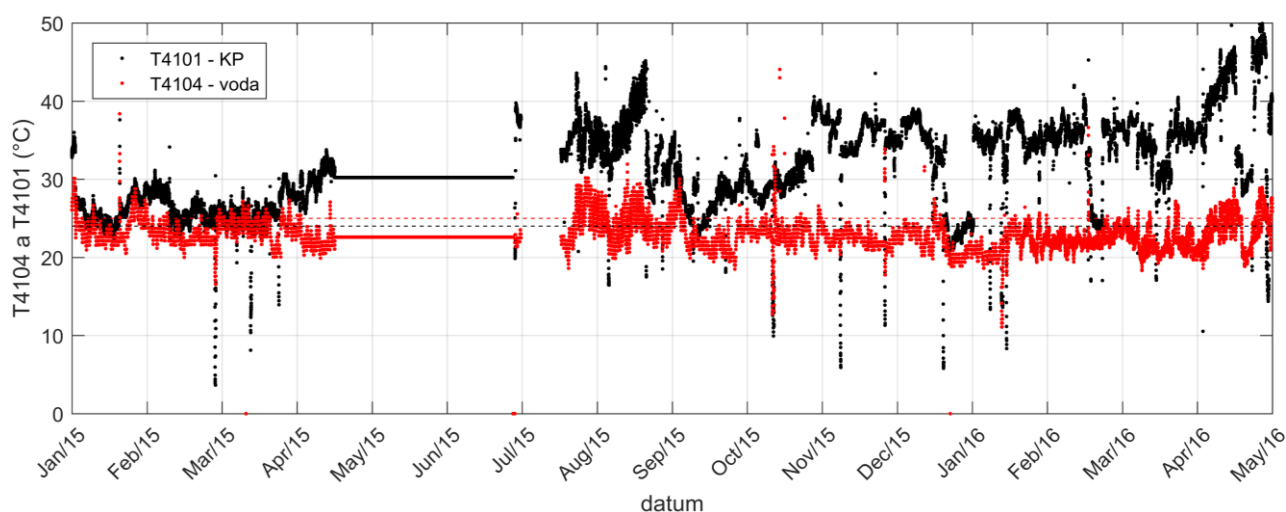


Obr. 20 Trend koncentrace  $\text{NH}_3$  za druhou amoniakovou pračkou. Čárkovaně naznačen přípustný limit

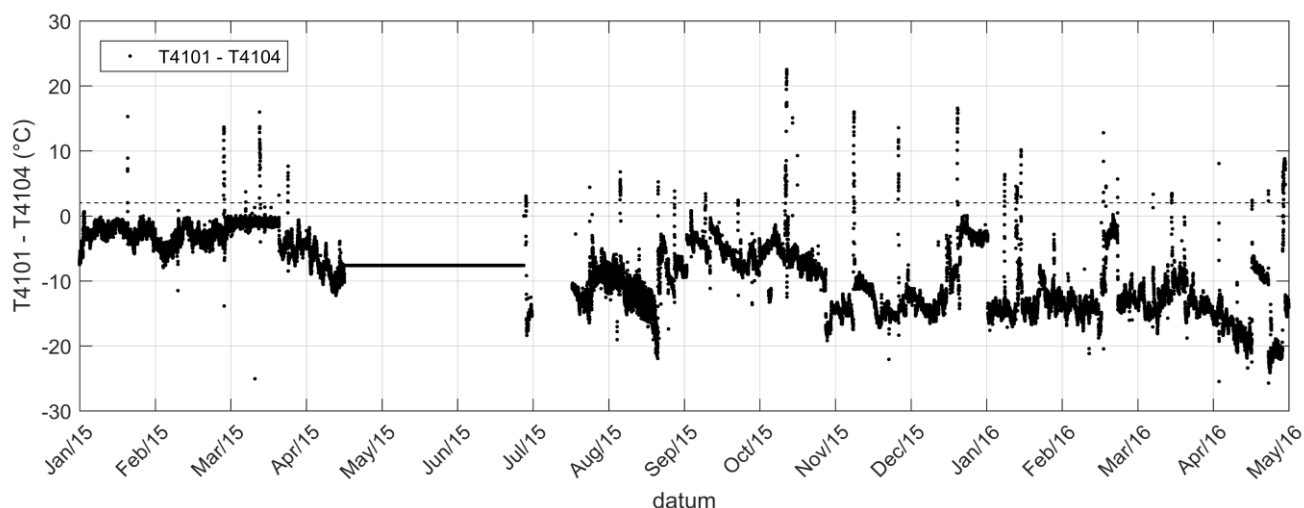
### 3.7.2 Trendy parametrů, ovlivňující vypírku nežádoucích látek

Jestliže se modelem potvrdila technická proveditelnost absorpce se snížením obsahu sirovodíku v koksárenském plynu na výstupu z jednotky odsíření, je nutné zaměřit pozornost na provozní podmínky, jak moc a často se liší od optimálních hodnot. Problémy se mohou ukázat v zobrazení trendů následujících parametrů, které absorpci sirovodíku ovlivňují. Trendy jsou většinou sestaveny do začátku roku 2015. Menším problémem při zajišťování dat byl výpadek kontinuálního zapisování a uchovávání v období od půlky dubna do konce června 2015.

Na vstupu do sirovodíkové pračky by koksárenský plyn měl mít o 1-2°C méně než vstupující vypírací voda. Tím se zabrání kondenzaci naftalenu zbylého v plynu, který by mohl způsobovat zanášení aparátů. Jelikož voda, vystupující z odkyselovací kolony má teplotu okolo 80°C, je nutné ji řádně vychladit. To se děje v deskových výměnících, kde se jako chladicí médium nejdříve využívá nasycený vypírací roztok, následně v dalších pak oběhová voda, která se buď chladí v chladicích věžích, nebo je chlazená strojně. Strojní chlazení se většinou reálně provozuje pouze v létě. Trend teploty vypírací vody a teploty koksárenského plynu před sirovodíkovou pračkou je vidět na Obr. 20. Černě čárkovaně je naznačena úroveň teploty 23°C, která je optimální pro koksárenský plyn. Červeně čárkovaně je naznačena úroveň teploty 25°C, která je zase optimální pro vypírací vodu. Trend rozdílů teplot mezi oběma médii je pak zobrazen na Obr. 21. Čárkovaně je naznačen optimální rozdíl teplot, a to 2°C.



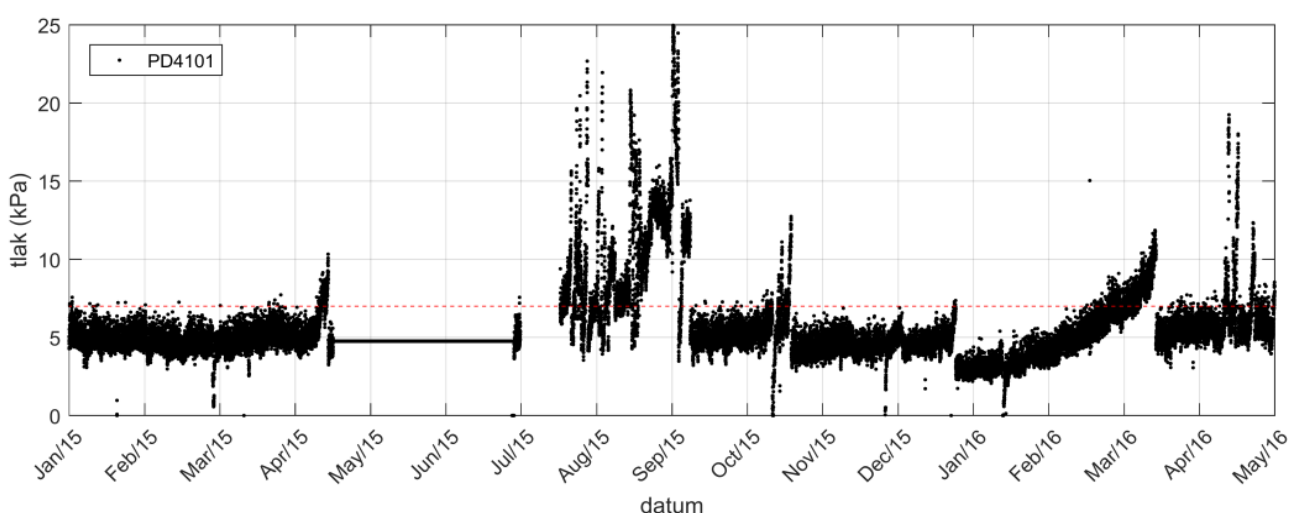
Obr. 21 Trend teploty koksárenského plynu a vypírací vody



Obr. 22 Trend rozdílů teploty koksárenského plynu a vypírací vody

Z grafů vyplývá, že ve většině sledovaného období je teplota koksárenského plynu vyšší než teplota vypírací vody. To má za následek mimo jiné kondenzaci naftalenu v prostorách sirovodíkové pračky a zvyšování její tlakové ztráty. Samozřejmě, že čím je vyšší teplota absorpce, tím se vypere méně sirovodíku.

Firemní dokumentace uvádí, že celková tlaková ztráta všech praček v odsíření by měla být 7000 Pa. Aktuální stav ukazuje Obr. 22. Čárkovaně je naznačena optimální hodnota. Při dodržování daného teplotního režimu by nemělo docházet k žádnému překročení tohoto limitu.

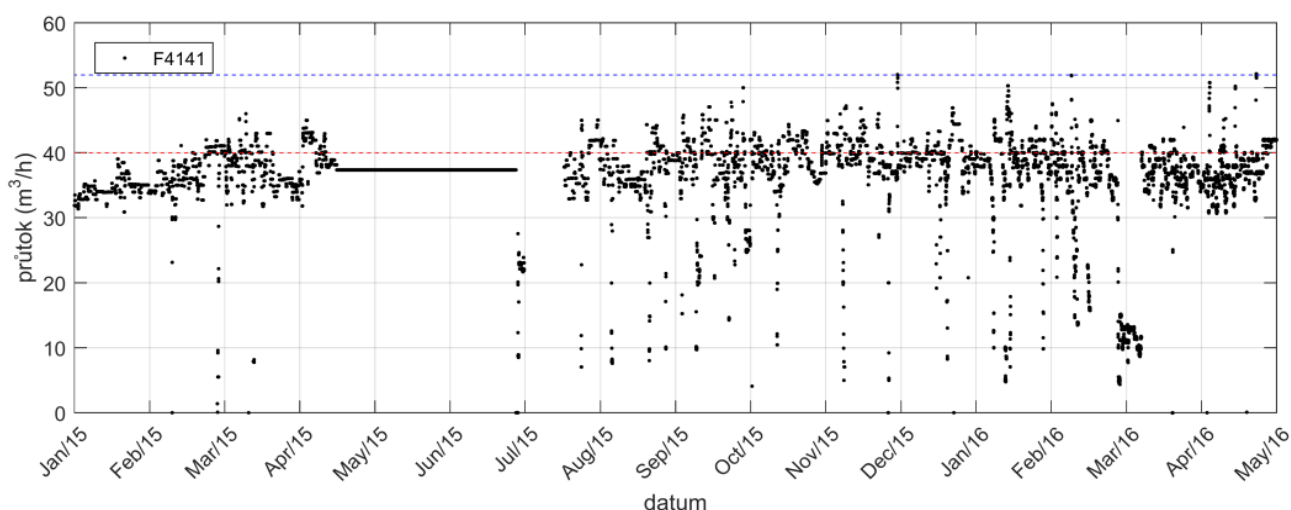


Obr. 23 Trend tlakové ztráty praček odsíření

V první a druhé amoniakové pračce se vedle amoniaku odstraňuje také další část sirovodíku. Stupeň vypírání se může zvýšit tím, že do odehnané vody přiváděné do střední části první amoniakové pračky, se dodá malý proud odkyselené vody. Tím se zvětší poměr amoniaku k sirovodíku ve vypírací vodě, čímž se posune absorpční rovnováha ku prospěchu sirovodíku.

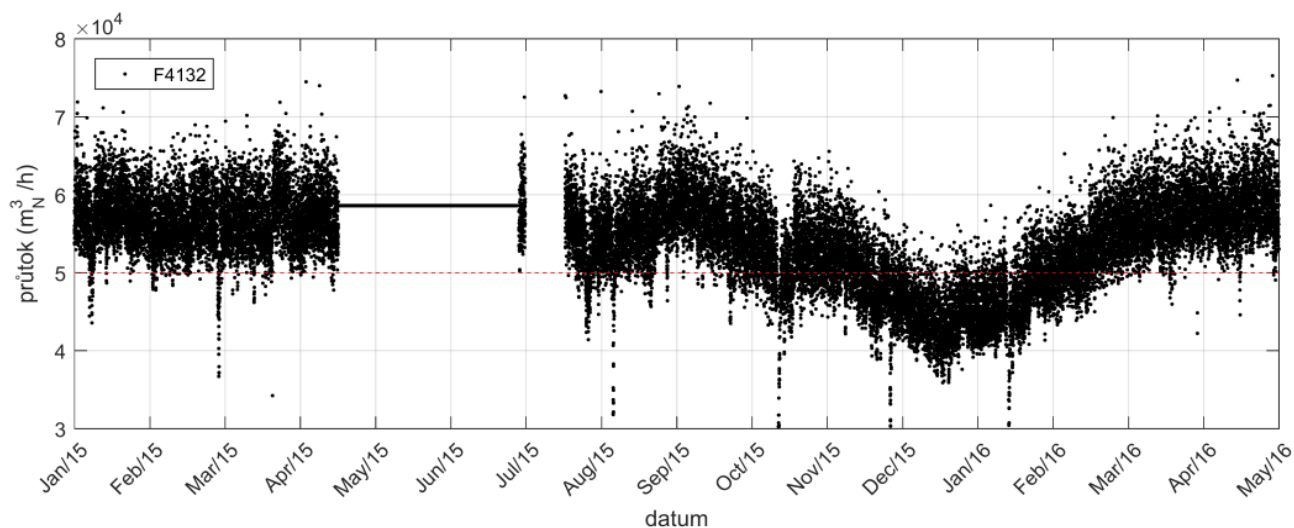
Z trendu průtoku oddehtované fenolčpavkové vody na vstupu do první amoniakové pračky vyplývá, že tento průtok je regulován na hodnotu cca 40 m<sup>3</sup>/h. Tato hodnota je doporučována pro výrobu koksárenského plynu na úrovni 50 000(n)m<sup>3</sup>/h. Avšak podle dlouhodobého trendu je tato výroba vyšší.

V grafu Obr. 23 je červeně čárkovaně vyznačená doporučená hodnota průtoku oddehtované vody pro 50 000(n)m<sup>3</sup>/h plynu, modře čárkovaně pak projektová hodnota průtoku, tedy 52 m<sup>3</sup>/h.



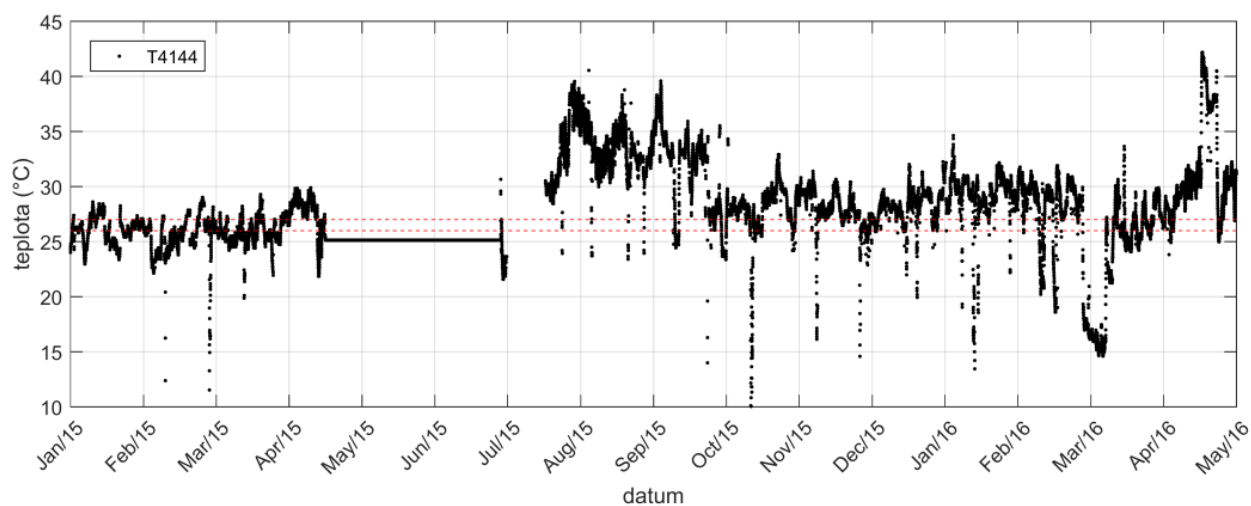
Obr. 24 Trend průtoku oddehtované vody vstupující do první amoniakové pračky

V následujícím grafu Obr. 24 je zobrazen trend průtoku koksárenského plynu. Čárkovaně je naznačena hranice výroby 50 000(n)m<sup>3</sup>/h.



Obr. 25 Trend výroby koksárenského plynu

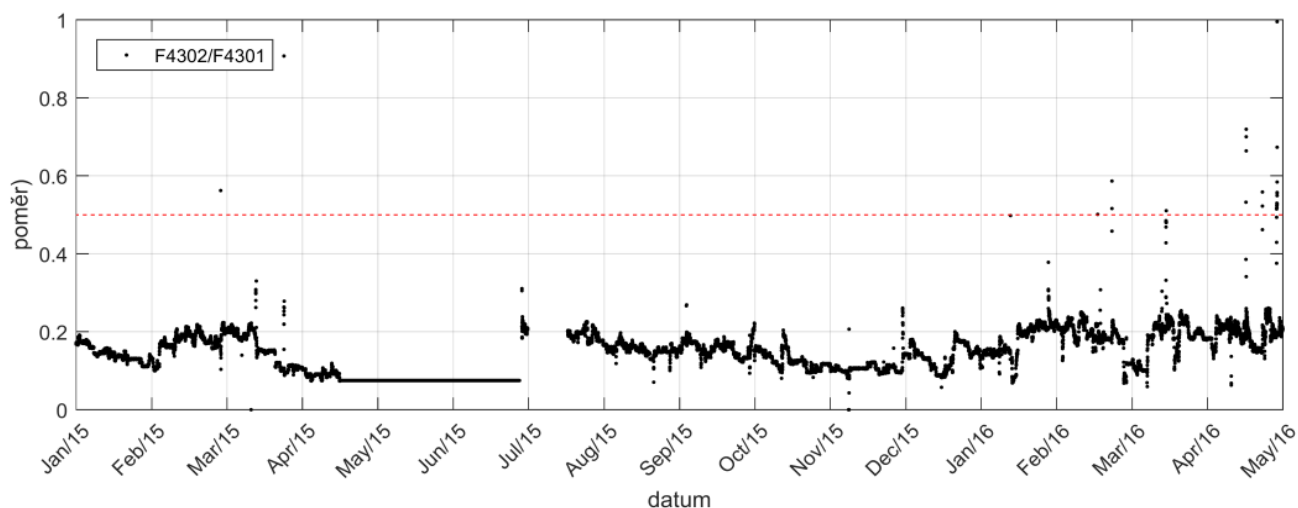
Do druhé amoniakové pračky se jako vypírací médium přivádí odehnaná voda z odhaněče volně vázaného amoniaku. Jelikož se při průchodu absorbérů mírně zvětší teplota koksárenského plynu, je pro odehnanou vodu ideální teplota okolo 26-27°C. Z dlouhodobého trendu této teploty je však zřejmé Obr. 25, že tomu tak není. Čárkovaně je naznačeno doporučené teplotní okno. Vyšší teplota odehnané vody má za následek nižší účinnost vypírání  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{HN}_3$ .



Obr. 26 Trend teploty odehnané vody na vstupu do druhé amoniakové pračky



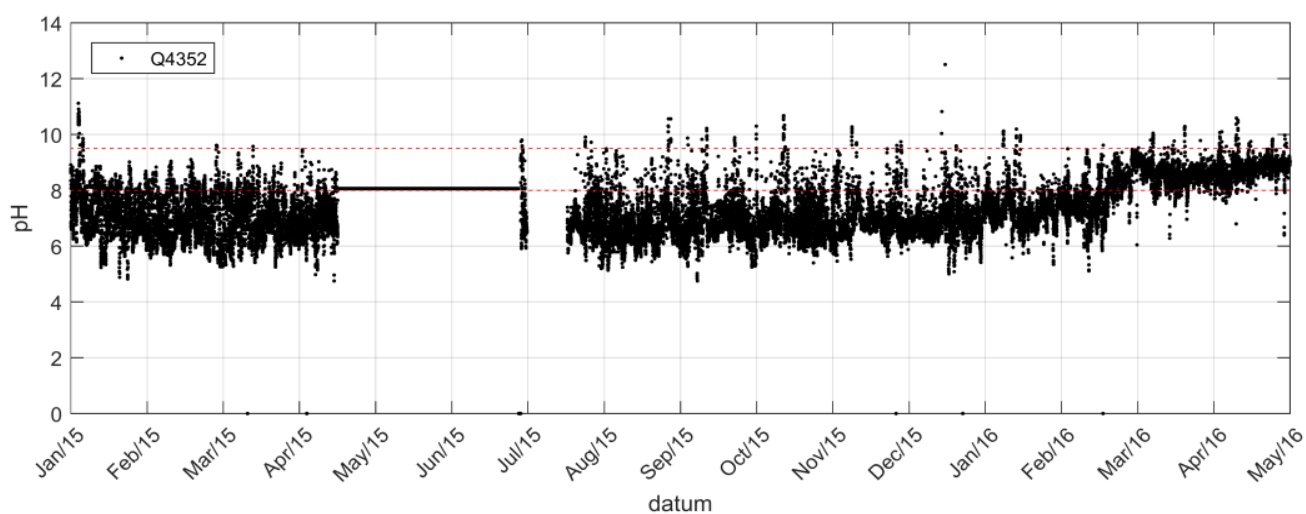
Z provozně technických dokumentů společnosti vyplývá, že poměr průtoků ohřáté a studené nasycené vypírací vody na vstupu do odkyselovací kolony by měl optimálně být 0,5. Aktuální trend poměrů průtoků ukazuje Obr. 26. Čárkovaně je naznačena právě optimální hodnota.



Obr. 27 Trend poměru ohřáté a studené vypírací vody na vstupu do odkyselovací kolony

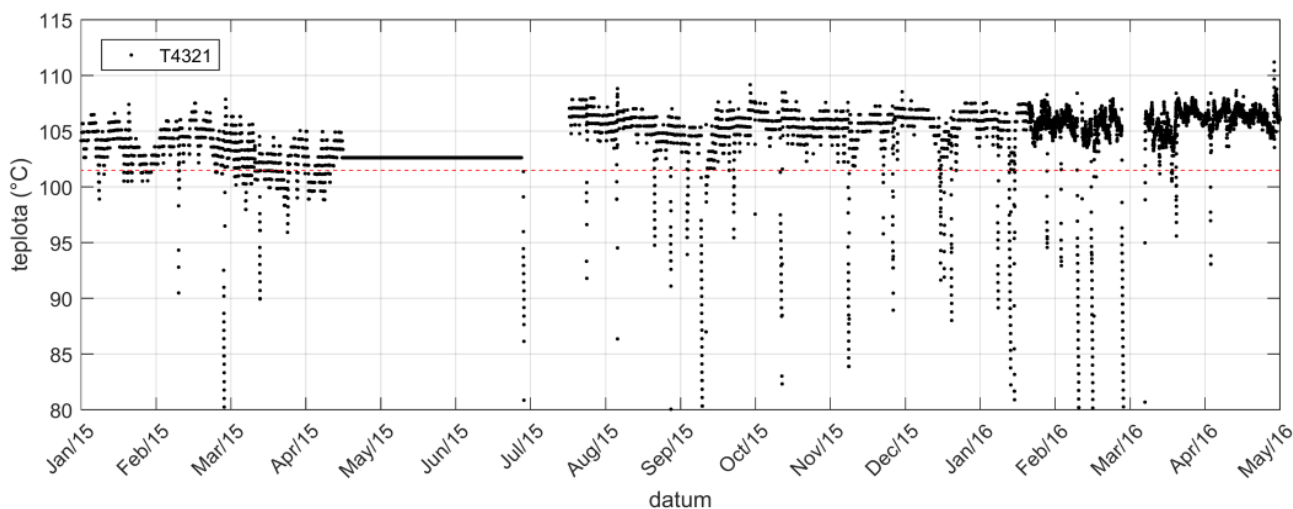
Z výše uvedeného grafu vyplývá, že aktuální poměr je spíše držěn na hodnotě 0,2, přestože teplota ohřáté vypírací vody je regulována povětšinou v doporučených mezích, a to 65-80 °C.

pH odcházejících odkyselených vod je dlouhodobě mimo doporučené rozmezí. Optimální rozsah pH 8-9,5 je naznačen čárkovaně v grafu Obr. 27.



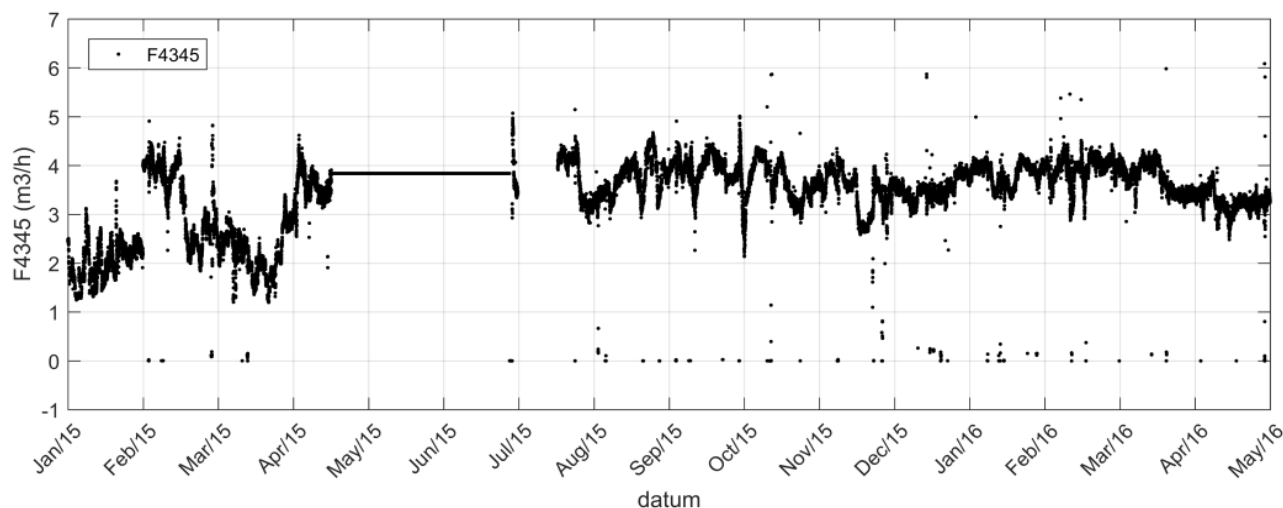
Obr. 28 Trend pH odkyselené vody

Na hlavě odhaněče volně vázaného amoniaku je vyšší teplota brýdových par než technická dokumentace uvádí její maximální doporučenou hranici. Ta je v následujícím grafu Obr. 28 zaznačena červeně čárkovaně.



Obr. 29 Trend teploty brýdových par na hlavě odhaněče

Průtok zředěného NaOH na vstupu do odhaněče pevně vázaného amoniaku kolísá v rozmezí od 2–4 m<sup>3</sup>/h, jak je možné vidět na Obr. 29, bez kontroly jeho koncentrace. Za předpokladu konstantního ředění je rozdíl oproti technické dokumentace v množství dodávaného hydroxidu asi dvojnásobný.



Obr. 30 Trend průtoku NaOH

Statistické údaje sledovaných čidel jsou uvedeny v následující tabulce .

Tab. 5.

Tab. 5 Statistické údaje sledovaných provozních čidel

Označení čidla	Jednotka	Aparát	Průměr	Směrodatná odchylka	Medián	Min	Max
T4101	°C	sirovodíková pračka	22,81	2,06	22,59	0	46,63
T4104	°C	sirovodíková pračka	31,44	5,49	30,22	0	49,92
F4141	m <sup>3</sup> /h	1. amoniaková pračka	36,67	6,29	37,37	0	52,15
F4132	nm <sup>3</sup> /h	-	54507	6411	55856	0	75260
T4144	°C	2. amoniaková pračka	27,77	4,00	27,45	0	42,2
F4302	m <sup>3</sup> /h	odkyselovací kolona	91,07	6,18	91,86	0	48,31
F4301	m <sup>3</sup> /h	odkyselovací kolona	102,13	12,95	104	0	42,2
Q4321	-	odkyselovací kolona	7,41	0,97	7,35	0	12,51
F4321	m <sup>3</sup> /h	odhaněč volně vázaného amoniaku	43,2	10,1	44,9	0	71,2
F4345	m <sup>3</sup> /h	odhaněč pevně vázaného amoniaku	3,41	0,78	3,67	0	6,08

## 4 Výsledky a diskuze

U sirovodíkové pračky můžeme z trendu dlouhodobě pozorovat nevyhovující teplotu koksárenského plynu. Tu určuje chladicí kapacita koncového chladiče. Bylo by tedy výhodné zvýšit účinnost tohoto chladicího stupně. Ke snižování teploty plynu se zde využívá oběhová voda, která se po oteplení následně regeneruje v chladicích věžích nebo ve strojním chlazení. Strojní chlazení se však díky velké spotřebě elektrické energie reálně používá pouze v letních měsících a to jen výjimečně. Jako jednoznačné řešení problému příliš teplého koksárenského plynu se jeví větší používání strojního chlazení vody. Zvýší se tak účinnost vypírání sirovodíku, ale i amoniaku již v prvním absorbéru. Dojde také ke snížení tlakové ztráty sirovodíkové pračky díky menšímu riziku zanášení naftalenem.

V důsledku větší produkce koksárenského plynu než byla jeho původní předpokládaná výroba, by k optimalizaci rozhodně přispělo zvětšit průtok oddehtované fenolčpavkové vody na vstupu do první amoniakové pračky. Dalším důležitým krokem by bylo snížení teploty odehnané vody na vstupu do druhé amoniakové pračky na optimální teplotu 26-27°C. Oběma opatřeními by se dala zlepšit účinnost těchto praček. Snížení teploty odehnané vody je opět otázka chlazení, došlo by tedy ke zvětšeným nárokům na energie.

U odkyselovací kolony lze pozorovat nedostačující poměr mezi ohřátým a studeným nasyceným roztokem, vstupujícím na hlavu kolony. K optimalizaci procesu by jistě přispělo tento poměr upravit, celkově by však bylo výhodné zvýšit průtok vypíracích vod, a to o cca 25 m<sup>3</sup>/h. Toto má souvislost i se zvýšením průtoků oddehtované vody do první amoniakové pračky. Zvýšený průtok vypíracích vod by měl pomoci regulovat hodnotu pH odkyselených vod do optimálního rozmezí bez nutnosti jeho externí regulace. Nevýhodou řešení by však byly větší objemy kapaliny na ohřev a chlazení.

Snížením teploty brýdových par na hlavě odhaněče volně vázaného amoniaku dojde ke snížení odparu vody. Také se zvýší koncentrace NH<sub>3</sub> a H<sub>2</sub>S v odcházejících brýdách, což bude mít příznivý vliv na výrobu síry Clausovým způsobem. U odhaněče pevně vázaného amoniaku je důležité sledovat koncentraci vstupujícího NaOH. Mohlo by dojít ke snížení jeho potřebného množství a tedy snížení nákladů.

Při aplikaci předešlých doporučení je zřejmé, že značně vzrostou náklady na elektrickou energii, zvýšeným používáním strojního chlazení. Tomuto problému se dá

předejít změnou zdroje elektrické energie. Je tím myšleno využití přebytku páry na výstupu z turbodmyhadla, který není využit na benzolce nebo při propařování armatur a zařízení. Entalpie ztracená v redukčních stanicích se tímto způsobem dá přeměnit v technickou práci turbíny a tedy k výrobě elektrické energie asynchronním generátorem či k pohonu čerpadel, dmychadel a dalších zařízení.

## 5 Závěr

Ve své diplomové práci jsem se zabývala optimalizací provozních parametrů na koksochemii, konkrétně na jedné její části, a to odsíření.

Z vytvořeného bilančního modelu jsem ověřila správnou funkci jednotlivých zařízení provozního souboru odsíření. Model lze operativně využít při úpravách provozních parametrů, například při odstávce některých zařízení, nebo při výrazně odlišných vstupních koncentracích výchozích látek, kterou určuje složení koksovaného uhlí. Největší pozornost při sledování technologie byla věnována koncentracím sirovodíku a amoniaku v koksárenském plynu na výstupu z odsíření, jelikož je to zásadní ukazatel funkčnosti celého souboru. Ze sestavených trendů provozních podmínek je patrné, že ne vždy dochází k jejich přesnému dodržování tak, jak to ukládají provozní předpisy. Důvodů těchto odchylek může být mnoho, avšak v mnou sledovaném provozu se jako jednoznačný problém jeví vysoké nároky na spotřebu elektrické energie, používáním strojního chlazení oběhové vody, které snižuje teploty koksárenského plynu a vypíracích vod. V rámci spolupráce na výzkumném úkolu se společností ArcelorMittal Ostrava a.s. bylo sledováno celkem 216 čidel provozních parametrů na odsíření, v rámci své diplomové práce jsem se snažila zobrazit pouze ty nejzásadnější. Některé údaje spadají pod ochranné obchodní tajemství, a proto nejsou v práci uvedeny.

Je nesporné, že při dodržování výše uvedených doporučení dojde ke zlepšení kvality odsířeného koksárenského plynu poklesem nežádoucích látek. Jelikož se plyn využívá jako palivo, dojde tím ke snížení emisí znečišťujících látek do životního prostředí. Optimalizací provozních parametrů dojde také ke zlepšení procesu výroby síry Clausovým způsobem. Pro omezení spotřeby elektrické energie pro strojní chlazení je doporučeno využít točivé redukce odpadní procesní páry, vystupující z turbovny.

## 6 Použitá literatura

- [1] HUTNÍ PROJEKT Frýdek-Místek - *firemní dokumentace, provozní předpisy*
- [2] KOZINA, Antonín, Miroslav PÍŠA a Bohumil ŠPLÍCHAL. *Koksárenství: učebnice pro vysoké školy*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1973, 473 s.
- [3] PÍŠA, Miroslav. *Koksárenství: Hutnické minimum*. Praha, 1963.
- [4] CHARVÁT, Vladimír. *Koksárenství: Díl II*. Praha, 1977, 126 s.
- [5] SOWA, F., B. OTTEN a J. KAMP. *Advanced Technologies for Desulphurisation of Coke Oven Gas*. Německo, 2009.
- [6] HUSÁR, . 2011. *Odsíření koksárenského plynu: DTP - 10.4801*.
- [7] MÍKA, Vladimír a Lubomír NEUŽIL. *Chemické inženýrství II*. 2., přeprac. vyd. Praha: VŠCHT, 1999. ISBN 80-7080-359-2.
- [8] LEE, Sunggyu. *Encyclopedia of chemical processing*. New York: Taylor & Francis, 2006. ISBN 978-0-8247-5500-3.
- [9] WANKAT, Phillip C. *Separation process engineering: includes mass transfer analysis*. 3rd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2012. ISBN 978-0-13-138227-5.
- [10] SEADER, J. D., Ernest J. HENLEY a D. Keith. ROPER. *Separation process principles: chemical and biochemical operations*. 3rd ed. Hoboken, NJ: Wiley, c2011. ISBN 978-0-470-48183-7.
- [11] SCHREIBEROVÁ, Lenka. *Chemické inženýrství I*. Vyd. 3., rozš. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2011. ISBN 978-80-7080-778-1.
- [12] Perry, R.H.; Green, D.W. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*; 7th Ed.; McGraw-Hill: New York, 1997; 14–24, 14–25, 14–39, 14–40.
- [13] AL-MALAH, Kamal I. M. *Aspen plus: chemical engineering applications*. ISBN 9781119293620.
- [14] VEČEŘ, Marek. *Úvod do modelování chemicko-technologických procesů, studijní opora*. Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3345-3
- [15] SCHEFFLAN, Ralph. *Teach yourself the basics of Aspen plus*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2011. ISBN 978-0-470-56795-1.
- [16] SANDLER, Stanley I. *Using Aspen plus in thermodynamics instruction: a step-by-step guide*. ISBN 978-1-118-99691-1.
- [17] KIM, J.G., KIM, J.Y., LEE, Y.K., *Absorption Behaviour of NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> of COG in the Scrubbers*, 2000, Page 114 – 120

[18] Zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší: ve znění zákona č. 64/2014 Sb., zákona č. 87/2014 Sb., zákona č. 382/2015 Sb., zákona č. 369/2016 Sb., zákona č. 369/2016 Sb. (část). In: *Sbírka zákonů*. 2.5.2012.

[19] Vyhláška 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečišťování a jejich zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. In: *Sbírka zákonů*. 21.11.2012



## 7 Seznam obrázků

Obr. 1 Koksárenská baterie se sypaným provezem.....	3
Obr. 2 Koksárenská baterie s pýchovaným provozem .....	3
Obr. 3 Pračky odsíření.....	10
Obr. 4 Náplňová kolona a možnosti výplně .....	14
Obr. 5 Patra kolon.....	17
Obr. 6 Schéma odsíření na AMO a.s.....	20
Obr. 7 Algoritmus výběru optimální metody .....	24
Obr. 8 Materiálová bilance .....	25
Obr. 9 Graf závislosti sirovodíku na amoniaku v nasycené amoniakové vodě.....	27
Obr. 10 Graf závislosti koncentrace oxidu uhličitého na amoniaku v nasycené amoniakové vodě.....	28
Obr. 11 Graf závislosti účinnosti vypírání $H_2S$ , $NH_3$ a $CO_2$ na koncentraci amoniaku v nasycené vodě.....	28
Obr. 12 Graf závislosti účinnosti vypírání $H_2S$ , $NH_3$ a $CO_2$ na teplotě.....	29
Obr. 13 Trend koncentrace $H_2S$ v surovém plynu. Čárkovaně je naznačena optimální hodnota pro provoz COMBICLAUS.....	31
Obr. 14 Trend koncentrace $NH_3$ v surovém plynu .....	31
Obr. 15 Trend koncentrace $H_2S$ za sirovodíkovou pračkou .....	32
Obr. 16 Trend koncentrace $NH_3$ za sirovodíkovou pračkou .....	32
Obr. 17 Trend koncentrace $H_2S$ za první amoniakovou pračkou.....	32
Obr. 18 Trend koncentrace $NH_3$ za první amoniakovou pračkou .....	33
Obr. 19 Trend koncentrace $H_2S$ za druhou amoniakovou pračkou. Čárkovaně naznačen přípustný limit .....	33
Obr. 20 Trend koncentrace $NH_3$ za druhou amoniakovou pračkou. Čárkovaně naznačen přípustný limit .....	33
Obr. 21 Trend teploty koksárenského plynu a vypírací vody .....	34
Obr. 22 Trend rozdílů teploty koksárenského plynu a vypírací vody .....	35
Obr. 23 Trend tlakové ztráty praček odsíření .....	35
Obr. 24 Trend průtoku oddehtované vody vstupující do první amoniakové pračky.....	36
Obr. 25 Trend výroby koksárenského plynu .....	37
Obr. 26 Trend teploty odehnané vody na vstupu do druhé amoniakové pračky.....	37

Obr. 27 Trend poměru ohřáté a studené vypírací vody na vstupu do odkyselovací kolony .....	38
Obr. 28 Trend pH odkyselené vody .....	38
Obr. 29 Trend teploty brýdových par na hlavě odhaněče .....	39
Obr. 30 Trend průtoku NaOH .....	39

## 8 Seznam tabulek

Tab. 1 Zastoupení hlavních složek koksárenského plynu .....	21
Tab. 2 Zastoupení doprovodných složek v koksárenském plynu .....	21
Tab. 3 Zastoupení látek v surové fenolčpavkové vodě .....	21
Tab. 4 Výsledky materiálové bilance .....	26
Tab. 5 Statistické údaje sledovaných provozních čidel .....	40

## 9 Seznam použitých značek a symbolů

Značka	Popis	Jednotka
$\dot{V}$	objemový průtok	$[m^3 \cdot h^{-1}]$
$c_{H_2S}$	koncentrace sirovodíku	$[g \cdot m^{-3}]$
$c_{NH_3}$	koncentrace amoniaku	$[g \cdot m^{-3}]$